



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA



Facoltà di Ingegneria

Corso di laurea in Ingegneria Aerospaziale

Tesi di laurea

Modifiche di una attrezzatura da scratch per passare dal macro al micro  
rilevamento. Prove preliminari macro e nano.

Candidato

Cesare Di Cesare

Relatori:

prof. ing. Enrico Manfredi

prof. ing. Roberto Bassani

prof. ing. Enrico Ciulli

dot. ing. Renzo Valleggi

Data di laurea

10 ottobre 2005

Anno Accademico 2004/2005

Dedico il lavoro di tesi a mio *padre Francesco* e a mia *madre Vita* che mi hanno aiutato,  
con serenità e fiducia, a raggiungere questo importante traguardo.

Ai miei fratelli *Marianna* e *Ciro* e  
alla mia insostituibile futura moglie *Paola*  
che mi sono stati sempre vicini in ogni momento.



"Le meraviglie di un modo sommerso"  
opera Olio su tela  
di Vita Malvaso

# Ringraziamenti

Desidero ringraziare per la collaborazione prestata  
gli ingegneri di Scienza Machinale s.r.l. in particolar modo  
*l'ing. Renzo Valleggi*, *l'ing. Giorgio Lazzeri*, *l'ing. Marco Bacchereti*;  
il *dott. Michele Alberighi* (Dipartimento di chimica e chimica industriale)  
il *sig. Pero Narducci* del laboratorio SEM.

Per le informazioni fornite e le occasioni di confronto  
la *prof.ssa Maria Allegrini* (Dipartimento di Fisica),  
il *prof. Roberto Solaro* (Dipartimento di chimica e chimica industriale),  
il *prof. Valter Romoli* (Dipartimento di ingegneria meccanica, nucleare e della produzione),

Inoltre desidero ringraziare i miei relatori e i tecnici dei laboratori del Dipartimento di ingegneria meccanica,  
nucleare e della produzione della Facoltà di Ingegneria di Pisa.

Un sincero ringraziamento alla *famiglia Gabriele* e ai *nonni Pacinotti* per il loro sostegno,  
ai miei amici di studi *Eugenio* e *Diana* e la mia amica *Daniela*

Desidero ricordare i miei nonni e il mio amico di liceo *Paolo Grassi*.



# Indice degli argomenti

<b>CAPITOLO 1 – Nano indentazione</b>	<b>1</b>
1.1 Introduzione	1
1.2 Nano indentazione	4
1.3 Meccanica del contatto	5
1.4 Profondità sensibile di indentazione	18
1.5 Tips e area di contatto	26
1.5.1 Conformità degli spostamenti	30
1.6 Potenziali fonti di distorsione dei dati	32
1.6.1 Variazione dell'area di contatto	33
1.6.2 Pile-up e Sink-in	34
1.6.3 L'effetto della rugosità superficiale	36
1.6.4 L'adesione	39
1.7 Proprietà meccaniche dipendenti dal tempo	43
1.7.1 Scorrimento viscoso o Creep	43
1.7.2 L'effetto "jump" o "pop-in"	44
1.7.3 Velocità di avvicinamento dell'indentatore	45
1.8 Tenacità di frattura	46
1.8.1 Sviluppo della frattura per indentazione	46
1.8.1 Tenacità di frattura dei films di rivestimento	49
 <b>CAPITOLO 2 – Nano scratch</b>	 <b>57</b>
2.1 Introduzione	57
2.2 Meccanica del contatto	59
2.3 Principio generale di una prova di scratch	62
2.3.1 Calcolo del modulo elastico	65
2.3.2 Calcolo della durezza	65
2.3.3 Tenacità di frattura e tensione residua	67
2.4 La prova di scratch su superfici rivestite	69
2.4.1 Comportamento generale	69
2.4.2 Tenacità di frattura	72
2.4.3 Adesione	73

<b>CAPITOLO 3 – Modifica di una attrezzatura da scratch</b>	<b>76</b>
3.1 Introduzione	76
3.2 Prototipo “Scratch Tester 2”	77
3.2.1 Descrizione generale delle caratteristiche del prototipo	78
3.3 Finalità del progetto di miglioramento del prototipo	80
3.3.1 Requisiti tecnici del progetto di modifica	81
3.3.2 Requisiti meccanici di movimentazione	82
3.3.3 Caratteristiche tecniche generali	84
3.3.4 Funzioni principali del prototipo	86
3.3.5 Funzioni parziali del prototipo	87
3.3.6 Studio delle funzioni parziali di progetto: interfaccia sensore	88
3.3.7 Studio delle funzioni parziali di progetto: interfaccia indentatore	92
3.4 Progetto costruttivo	94
3.4.1 Analisi dei carichi agenti sul sensore	94
3.4.2 Principio di funzionamento del sensore	97
3.4.3 Schematizzazione analitica del problema	101
3.5 Analisi agli elementi finiti	103
3.5.1 Analisi del componente verticale	105
3.5.2 Analisi del componente orizzontale	116
3.6 Scheda riassuntiva dello studio di ottimo del sensore	128
3.7 Adattatore HRC	133
3.8 Fasi di montaggio	135
3.8.1 Sensore di forza a due componenti	135
3.8.2 Gruppo penetratore	137
3.8.3 Modellizzazione solida del prototipo Scratch Tester	139
 <b>CAPITOLO 4 – Microscopia atomica</b>	 <b>140</b>
4.1 Introduzione	140
4.2 I microscopi elettronici	143
4.2.1 SEM: Scanning (reflection) Eletron Microscope	143
4.2.2 STM: Scanning Tunnelling Microscope	144
4.2.3 SFM: un sensore meccanico-ottico di forze interatomiche	147
4.3 Modalità di acquisizione dell’immagine con AFM	149
4.3.1 Acquisizione dell’immagine ad altezza costante	149

4.3.2	Acquisizione dell'immagine a forza costante	150
4.3.3	Acquisizione dell'immagine in modalità di non contatto	152
4.3.4	Il "tapping mode" e le micro forze di attrito ("lateral-force-mode")	156
4.3.5.	Misurare le forze di interazione magnetica ed elettrica tra gli atomi	157
4.3.6	Il velo dell'acqua sempre presente: effetti di capillarità	157
4.3.7	Alcuni dettagli costruttivi: la micro leva, le punte	159
4.3.8	Effetto della convoluzione della punta	163
4.3.9	Forze interatomiche che agiscono sulla punta	165
4.4	Nuovo concetto di "superficie" per scala atomica	168
4.4.1	Forza di attrito microscopica	170
4.4.2	Calcolo della costante elastica della cantilever	178
<b>CAPITOLO 5</b>	<b>– Prove preliminari macro e nano</b>	<b>181</b>
5.1	Introduzione	181
5.2	Indagine al SEM	184
5.2.1	Cast Bush	184
5.2.2	Electroplated	188
5.2.3	Balinit	193
5.2.4	Confronto tra le topografie SEM	196
5.2.5	Tip AFM DDESP (ad alta costante elastica)	198
5.3	Prove microscopiche di graffio	201
5.4	Indagine AFM e prove di nano scratch	210
5.4.1	Analisi topografica all'AFM	210
5.4.2	Prove AFM di nano scratch	215
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		<b>225</b>
<b>APPENDICE</b>		
Appendice A	– Ciclo di lavorazione e prime fasi di realizzazione	231
Appendice B	– Slitte micrometriche	236
Appendice C	– Fasi di montaggio degli strain gage	240
Appendice D	– Punta Berkovich per nano indentazione e scratch	247
Appendice E	– Norme di riferimento per le analisi tribologiche	248





# Prefazione

Modifiche di una attrezzatura da scratch per passare dal macro al micro rilevamento. Prove preliminari macro e nano.

---

Questo lavoro di tesi descrive i metodi di indagine sperimentali non distruttivi per la qualificazione delle caratteristiche meccaniche e tribologiche dei rivestimenti sottili. La scelta dei materiali e la strutturazione delle superfici condizionano in maniera profonda l'efficiente ed efficace progettazione e fabbricazione dei prodotti meccanici. La resistenza al graffio e alla rottura è quindi una importante caratteristica per i materiali e i rivestimenti superficiali per una grande varietà di applicazioni.

Man mano che i componenti da analizzare divengono più piccoli e i ricoprimenti più sottili, l'apparato necessario per misurarne le proprietà diviene più sofisticato e i limiti di risoluzione richiesti sempre più spinti. Le analisi micro e nano tribologiche risultano essere, quindi, cruciali nella comprensione dei fenomeni interfacciali su tali scale di grandezza nonché nella caratterizzazione delle proprietà strutturali e meccaniche dei materiali.

La prima parte del lavoro di questa tesi riguarda la modifica di una attrezzatura da scratch per passare dal macro al micro rilevamento. Il progetto si propone di migliorare le capacità della macchina intervenendo sul sensore di forza a due componenti (normale e tangenziale). Questo particolare elemento rappresenta il cuore della macchina in quanto ne caratterizza le prestazioni in termini di risoluzione, ripetibilità e precisione o accuratezza. L'obiettivo di ottimizzazione del sensore è, attraverso un'accurata scelta degli estensimetri elettrici e del materiale costituente la cella, quello di ottenere una risoluzione di 15nm (rispetto ai 50nm attuali) con una accuratezza di 300mN per un intervallo di lavoro di 0÷30N. Maggiori risoluzioni e accuratezze possono esser raggiunte cambiando la tecnologia di rilevamento delle misure adottando ad esempio sensori piezoelettrici.

La seconda parte di questo lavoro è rappresentata dalle primi rilevamenti in scala micro e nano metrica.

Le misure di micro scratch sono state condotte su tre tipi di rivestimento antiusura: cast bush (a predominanza di rame), electroplated (a predominanza di piombo) e infine balinit (a predominanza di wolframe). I risultati raccolti mostrano come il rivestimento migliore, in termini di resistenza al graffio e minore coefficiente di attrito, è il balinit e a seguire l'elettroplated e il cast bush. Dal punto di vista dell'usura abrasiva il balinit rimane il rivestimento migliore in quanto non produce truciolo durante la prova di scratch; diversamente per gli altri due rivestimenti, già per valori bassi del carico (10N), si verificava la delaminazione del rivestimento con la conseguente formazione di scorie. Questa analisi fornisce una indicazione sulla tipologia di rivestimento da adottare per la specifica applicazione meccaniche.

L'analisi dei tre rivestimenti è stata condotta anche al SEM (Scanning Electron Microscope) per verificare la composizione chimica degli elementi costituenti la lega antiusura e per verificare l'effettivo spessore del ricoprente.

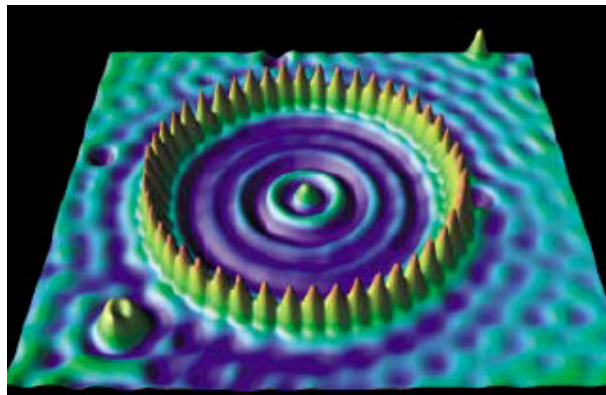
Le analisi in scala nanoscopica sono state condotte con l'ausilio dell'AFM (Microscopio a Forza Atomica) allo scopo di analizzare la morfologia superficiale per confrontarla con le immagini rilevate al SEM. In questa scala sono state condotte prove di graffio e indentazione per determinare una corrispondenza con il campo delle applicazioni in scala micrometrica. Dalle analisi si evince come il concetto classico di superficie piana perde di significato in quanto la morfologia superficiale si presenta come distribuzione di agglomerati (grani) più o meno irregolari. Le prove di scratch e indentazione in questa scala hanno mostrato che il comportamento del materiale a farsi indentare è, in generale, il medesimo di quello microscopico con la differenza che non si ha formazione di particelle ma solo uno spostamento dei grani per far posto alla punta.



# Capitolo 1 – Nano indentazione

## 1.1 Introduzione

Il termine “nano-tecnologie” sta acquistando sempre maggiore popolarità: esso è, infatti, impiegato per descrivere una varietà di campi di ricerca e sviluppo, spesso di carattere interdisciplinare, entro i quali ci si confronta con strutture aventi dimensioni caratteristiche inferiori a 100nm. La scala spaziale delle nano-tecnologie è il *nanometro* (un milionesimo di millimetro, tre ordini di grandezza inferiori rispetto al *micro* che è l’unità di riferimento per la microelettronica). Per dare un’idea si consideri che è confrontabile con la larghezza del *DNA* (circa 2.5nm) ed è la lunghezza di una catena lineare costituita da 6 atomi di carbonio. Il “nano mondo” è allora popolato da oggetti come atomi, molecole, “macchine molecolari” come il *ribosoma* (un organo cellulare che produce proteine nel corpo umano) che possono opportunamente essere assemblati in “nanostrutture”: gli obiettivi principali delle nano-tecnologie sono appunto realizzare, studiare e sfruttare le nanostrutture.



**Figura 1.1** – Immagine al microscopio elettronico di un “recinto quantistico” ovvero trappola per elettroni realizzata all’IBM di Almaden (CA) costruito con 48 atomi di Fe disposti in cerchio tramite la punta STM. La punta è stata utilizzata per ottenere l’immagine.

L'intuizione che si potesse giungere a manipolare e posizionare addirittura singoli atomi e molecole a questa "nano-scala" risale storicamente al premio Nobel per la fisica Richard Feynman quando, nel 1959, espose una famosa relazione dal titolo "There's Plenty of Room at The Botton" [1] (ovvero "c'è abbastanza di spazio la sotto") al congresso annuale della American Physical Society. In quella occasione affermò che "i principi della fisica non sono contro la possibilità di manipolare le cose un atomo alla volta... è un qualcosa che può essere fatto".

Tuttavia è solo negli anni '80 che si registra il vero impulso alle nano-tecnologie con l'invenzione del primo microscopio a effetto tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) da parte di Binning e Rohrer mediante il quale si riesce a "osservare" la materia fino ai singoli atomi [2]. Nel 1990 si attualizza quanto prefigurato da Feynman quando alcuni ricercatori dell'IBM riescono a "scrivere" il logo aziendale impiegando un STM modificato per trascinare dei singoli atomi di xenon su una superficie di nichel [3].

È stato peraltro sottolineato [4] come lo sviluppo delle nano-tecnologie abbia tratto la sua forza dall'evoluzione delle tecnologie microelettroniche a carattere *top-down*, caratterizzata dalla legge di Moore, che ha portato a una miniaturizzazione sempre più spinta dei circuiti integrati. Esse sono giunte ormai alla soglia delle nano-tecnologie: infatti, il continuo miglioramento delle tecniche foto-litografiche ha consentito di realizzare dispositivi con dimensioni minime anche inferiori a 100nm, tanto che spesso sono state conglobate sotto il nome di *nano-elettronica*.

Il prezzo da pagare è però altissimo, proprio in termini di costo di realizzazione degli impianti di fabbricazione, cresciuto esponenzialmente, fino a raggiungere i miliardi di euro.

Lo scenario delle nano-tecnologie è, invece, molto più ampio: esso abbraccia le tecnologie a stato solido, le biotecnologie e le tecnologie fisico-chimiche, e vi si intravede la potenzialità di rivoluzionare sia le modalità con cui sono realizzati i materiali e i prodotti derivanti sia le funzionalità che si possono ottenere.

Le tematiche d'interesse comprendono allora:

- tecniche di fabbricazione e lavorazione su scala inferiore a 100nm;
- aspetti delle tecnologie di fabbricazione dei dispositivi elettronici, compresi laser a pozzo quantico e circuiti integrati su silicio e arseniuro di gallio, nei quali le dimensioni minime siano inferiori a 100nm;

- microscopia a sonda di scansione e relative applicazioni, sia a scopo di caratterizzare i materiali sia per la loro nano-manipolazione;
- materiali innovativi per i quali, almeno in una dimensione, la struttura sia definita su una scala inferiore a 100nm;
- strutture molecolari auto-assemblanti o auto-organizzanti, comprendendo in esse anche i sistemi biologici e biomedici.

La visualizzazione, caratterizzazione e manipolazione di materiali e dispositivi a scala nano-metrica richiedono sofisticate tecniche quantitative e di *imaging* con risoluzioni spaziali che vanno dal micron fino sotto il livello molecolare. Le informazioni ottenute alle diverse scale dimensionali possono così essere messe in relazione tra loro per poter comprendere le proprietà delle strutture a nano-scala e come queste possano essere convenientemente sfruttate a livello macroscopico. Esempi importanti di strumenti/tecniche al momento disponibili sono:

- sorgenti di luce di sincrotrone altamente focalizzate (1–2  $\mu\text{m}$ ) per la diffrazione dei raggi X e le tecniche relative in grado di fornire dettagliate informazioni di tipo strutturale sondando direttamente il posizionamento degli atomi [5];
- le microscopie a scansione elettronica (SEM, Scanning Electron Microscopy), a trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscopy) e la sonda di scansione (SPM, Scanning Probe microscopi; AFM, Atomic Force Microscope) che consentono visualizzazioni topografiche bi- e tridimensionali di strutture a nano-scala;
- tecniche di monitoraggio in situ che consentono di monitorare e valutare l'assemblamento e la crescita dei blocchi costitutivi elementari, quali la riflessione da diffrazione di elettroni ad alta energia (RHEED, Reflection High- Energy Electron Diffraction) [6].

Pertanto, volendo delinearne i contorni, il termine nano-tecnologie risulta in pratica così dilatato da apparire sfumato: per evitare questo rischio si intende in questa tesi portare l'attenzione del lettore su ciò che concerne lo studio delle proprietà meccaniche dei materiali solidi su scala nano-metrica focalizzando lo studio sui materiali più promettenti e innovativi nonché sulle tecniche di indagine adottate.

## 1.2 Nano indentazione

---

La misura delle proprietà meccaniche di una superficie su scala micro e nano metrica sta assumendo sempre maggiore importanza sia nel settore della ricerca che in quello industriale. Man mano che i componenti da analizzare divengono più piccoli e i ricoprimenti più sottili, l'apparato necessario per misurarne le proprietà diviene più sofisticato e i limiti di risoluzione richiesti sempre più spinti. Le analisi micro e nano tribologiche risultano essere quindi cruciali nella comprensione dei fenomeni interfacciali su tali scale di grandezza, nonché nella caratterizzazione delle proprietà strutturali e meccaniche dei materiali.

Il termine “nano-indentazione” si riferisce a tecniche di indentazione utilizzate per determinare proprietà meccaniche a partire da volumi molto piccoli di materiale. In un comune esperimento di indentazione, una punta di geometria nota viene fatta penetrare in direzione normale dentro la superficie di un materiale, applicando ad essa un carico crescente fino ad un valore massimo. Per ogni ciclo di carico/scarico il valore di carico applicato viene graficato in funzione della corrispondente posizione della punta dell'indentatore. La curva di carico-penetrazione risultante viene poi analizzata per determinare le proprietà meccaniche del materiale quali la durezza, il modulo di Young, il rapporto stress-strain, frattura, rigidità, energia plastica e elastica.

Il nano-indentatore può essere utilizzato nell'analisi di ricoprimenti organici e inorganici, morbidi o duri. Tra questi ad esempio film sottili e multilayer depositati per PVD, CVD, PECVD, photoresist, vernici, ricoprimenti per applicazioni ottiche, microelettroniche, decorative, etc. I substrati possono essere duri o morbidi (leghe metalliche, semiconduttori, vetro, materiali organici, etc.).

Le misure di durezza rappresentano uno dei più comuni procedimenti per testare le proprietà meccaniche dei materiali e possono essere utilizzate anche per valutare le eterogeneità strutturali sopra e sotto la superficie come la presenza di strati sepolti, il gradiente di diffusione, il contorno dei grani, ecc. La durezza può essere intesa come resistenza locale alla deformazione [19]. Per esempio, per materiali che subiscono deformazione plastica, la misura di durezza viene fatta misurando la dimensione dell'impronta lasciata da parte di un indentatore duro quando viene premuto sopra la superficie da testare. Nei materiali che subiscono deformazioni elastiche, invece, la

durezza si valuta misurando di quanto di un indentatore duro affonda nella superficie. Infine per materiali fragili la durezza si misura valutando le dimensioni del graffio prodotto dallo strisciamento di un materiale più duro. La durezza indica nozioni differenti a seconda delle situazioni di lavoro per esempio per un esperto in metallurgia essa rappresenta la resistenza alla penetrazione, mentre per uno specialista è la resistenza al graffio infine per un esperto in meccanica è una resistenza al taglio ma tutte sono collegate allo sforzo di scorrimento plastico del materiale indentato. La prova di durezza può essere effettuata su una piccola quantità (pochi milligrammi) di materiale e con apparecchiature a state-of-art è possibile misurare la durezza su pochi strati di superficie.

### 1.3 Meccanica del contatto

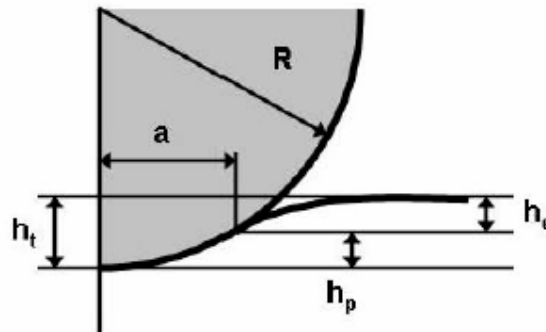
---

In un comune esperimento di indentazione due corpi vengono messi a contatto, dove uno di essi rappresenta la “sonda”, estremamente dura e poco alterabile attraverso il processo di indentazione, e l'altro rappresenta il campione di cui interessa quantificare le proprietà meccaniche.

La risposta al carico applicato fornisce una indicazione sulle proprietà meccaniche dei materiali a contatto. Per capire e interpretare cosa si misura durante una prova di indentazione si deve partire dalla teoria che descrive il modo con cui una forza agisce sul materiale. Poiché il nano-indentatore registra lo spostamento dovuto sia alla deformazione elastica che plastica del campione da testare si ritiene conveniente far cenno alla teoria della deformazione elastica e plastica.

In Figura 1.2 è rappresentata una sezione trasversale composta da una superficie piana e da un penetratore sferico rigido, dove  $R$  è il raggio del penetratore,  $a$  il raggio di contatto e  $h_t$  è la profondità totale di penetrazione. Le altre due profondità indicate rappresentano la distanza fra la superficie libera e il raggio di contatto  $h_e$  e la distanza della profondità totale dal raggio di contatto  $h_p$ .





**Figura 1.2** - Schema dell'interazione fra un penetratore sferico rigido (di raggio  $R$ ) e una superficie piana.

La teoria di Hertz parte dalla modellizzazione della zona in cui il contatto fra i due corpi avviene su aree molto piccole, ciascuna delle quali costituisce il risultato del contatto di una singola asperità [7].

La teoria di Hertz, assume che:

- è valido il modello meccanico dei continui (si considerano dimensioni molto maggiori di quelle dei grani e/o delle celle atomiche);
- l'area di contatto è ellittica;
- ogni solido è approssimato da un semi-spazio elastico caricato sul piano dell'area di contatto ellittica;
- le dimensioni del contatto sono molto più piccole rispetto alle dimensioni dei due solidi ed ai raggi di curvatura delle superfici;
- le deformazioni sono sufficientemente piccole per rendere valida la linearità dell'elasticità;
- il contatto è senza attrito così che è trasmessa la sola pressione normale.

Nel caso del contatto tra superfici rugose, ogni asperità è sottoposta a pressioni molto elevate e quindi a deformazione plastiche, la teoria di Hertz non è più applicabile e la distribuzione della pressione non è più semi-ellittica ma presenta un aumento ai bordi dell'area di contatto che porta ad una distribuzione di pressione quasi uniforme. La soluzione hertziana del contatto resta valida fino a che il carico applicato è tale da provocare l'inizio di una deformazione plastica.

Hertz dimostra che il raggio di contatto  $a$  è legato al raggio dell'oggetto  $R$ , al valore del carico applicato  $P$  e alle proprietà elastiche del materiale attraverso la seguente relazione [8]:

$$a^3 = \frac{3 \cdot P \cdot R}{4 \cdot E^*} \quad 1.1$$

Il raggio equivalente è determinato dalla seguente relazione:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad 1.2$$

dove  $R_1$  e  $R_2$  rappresentano rispettivamente i raggi dei due corpi a contatto.

Nel caso di indentazione rigida la superficie del campione è generalmente piana confrontata con quella del penetratore, quindi viene usato solo il raggio dell'indentatore. Con il termine  $E^*$  si indica il modulo ridotto, esso è una proprietà composita del modulo di Young che tiene conto dell'interazioni con punte non rigide o dell'interazione elastica tra punta e superficie.

Il metodo di combinazione dei due moduli schematizza i due materiali a contatto come molle poste in serie, quindi il modulo ridotto può essere così espresso:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad 1.3$$

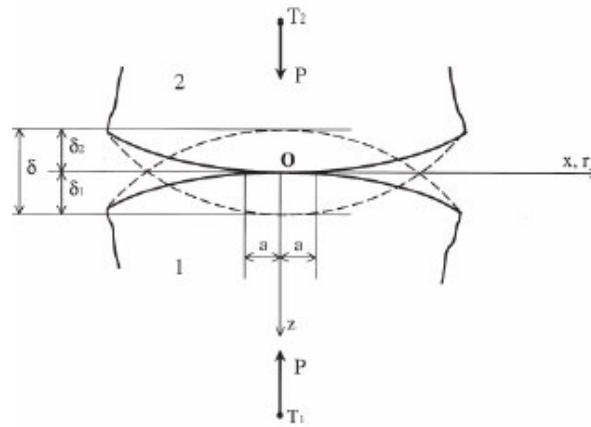
dove  $E_m$  e  $E_i$  sono rispettivamente i moduli di Young del campione e dell'indentatore; mentre  $\nu_m$  e  $\nu_i$  sono i moduli di Poissons. Il punto di primo contatto è preso come origine del sistema di riferimento cartesiano in cui il piano  $x$ - $y$  coincide con il piano tangente e l'asse  $z$  rivolto verso il basso. Durante la compressione dovuta al carico normale  $P$ , la distanza tra i punti  $T_1$  e  $T_2$  diminuisce della quantità  $\delta = \delta_1 + \delta_2$ , detta accostamento o interferenza.

Nel caso di solidi di rivoluzione, premuti lungo l'asse di simmetria, l'area di contatto è circolare e lo spostamento di due punti presi sulla superficie all'interno della zona di

contatto sono dati dalla seguente espressione, assumendo come origine la superficie libera del campione:

$$h = \frac{1}{E^*} \frac{3}{2} \frac{P}{4a} \left( 2 - \frac{r^2}{a^2} \right); \quad r \leq a \quad 1.4$$

In questa equazione  $r$  rappresenta la distanza radiale dall'asse di simmetria. Questa equazione ci aiuta a definire lo spostamento elastico totale così come rappresentato in Figura 1.3.



**Figura 1.3 - Schema del contatto hertziano tra due solidi elastici.**

La zona di contatto tra campione ed indentatore è importante perché determina la distribuzione del carico sul materiale. La teoria si basa nell'aver assunto che i due corpi sono elastici, semi infiniti, senza attrito di contatto e con uno stato di tensione nullo nel punto di contatto. Una distribuzione ellittica di pressione soddisfa tutte le condizioni al contorno. Per un indentatore sferico la distribuzione di pressione si esprime attraverso la seguente relazione:

$$\frac{\sigma_z}{P_{mean}} = \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \leq a \quad 1.5$$

dove  $\sigma_z$  è la tensione in direzione normale alla zona di contatto e  $P_{mean}$  è la pressione media di contatto definita come il carico di indentazione diviso la proiezione dell'area di contatto:

$$P_{mean} = \frac{P}{\pi \cdot a^2} \quad 1.6$$

Sostituendo l'Equazione 1.1 nell'espressione della pressione si scopre che essa è indipendente dal carico applicato: ed è anche definita come “tensione di indentazione”.

$$P_{mean} = \left( \frac{4 \cdot E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad 1.7$$

A volte si indica come tensione di indentazione il rapporto tra il raggio di contatto e il reale raggio dell'indentatore. La pressione normale al centro del contatto  $P_0$  è massima e nel caso di indentatore sferico essa vale  $1.5 P_{mean}$ , mentre tende a zero spostandoci verso il bordo della zona di contatto. Per un indentatore sferico la pressione all'interno della zona di contatto è definita come [9]:

$$P = P_0 \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad 1.8$$

Fuori dalla zona di contatto, cioè sulla superficie libera, la pressione normale è nulla. La massima pressione  $P_0$  è legata al carico totale dalla seguente relazione [7]:

$$P_0 = \frac{3P}{2\pi \cdot a^2} \quad 1.9$$

Durante la fase di indentazione il raggio di contatto è una funzione delle proprietà del materiale, della profondità di indentazione è quindi del raggio  $R$  dell'indentatore. Utilizzando l'Equazione 1.1 e sostituendoci i valori noti si trova un'espressione della pressione massima che è indipendente dell'area di contatto:

$$P_0 = \left( \frac{6 \cdot P \cdot E^{*2}}{\pi^3 R^2} \right) \quad 1.10$$

Hertz non ha calcolato il campo di sforzo interno ma ha indicato che questo potrebbe essere calcolato interpolando la soluzione di superficie lungo l'asse della simmetria. Fin dal 1885 esiste una soluzione completa per la distribuzione di sforzo all'interno di un solido con carico puntiforme di contatto proposta da Boussinesq [10]; il quale utilizza il principio di sovrapposizione degli effetti per determinare la distribuzione dello sforzo sotto la superficie. Ogni punto di contatto può essere rappresentato attraverso una appropriata distribuzione, sui punti della superficie del campione, della variazione dell'intensità del carico applicato.

Il campo di tensione interno è allora dato dalla sovrapposizione delle tensioni di indentazione di ciascun punto caricato. Questa teoria è stata successivamente sviluppata e presentata in coordinate polari da Timoschenko e Goodier [11].

Lo stato di tensione interno al solido, al di sotto del punto di carico, può essere calcolato attraverso le seguenti funzioni:

$$\begin{aligned}
 \sigma_r &= \frac{P}{2\pi} \left[ (1-2\nu) \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{z}{r^2(r^2+z^2)^{1/2}} \right] - \frac{3r^2z}{(r^2+z^2)^{5/2}} \right] \\
 \sigma_\theta &= \frac{P}{2\pi} \left[ -\frac{1}{r^2} - \frac{z}{r^2(r^2+z^2)^{1/2}} - \frac{z}{(r^2+z^2)^{3/2}} \right] \\
 \sigma_z &= \frac{3P}{2\pi} \frac{z^3}{(r^2+z^2)^{5/2}} \\
 \tau_{rz} &= -\frac{3P}{2\pi} \frac{r \cdot z^2}{(r^2+z^2)^{5/2}}
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

La tensione superficiale  $\sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx} = 0$ , ad eccezione dell'origine. Le tensioni normali e di taglio sono entrambe indipendenti dal rapporto di Poissons, in quanto essi agiscono all'interno del solido su piani paralleli alla superficie libera. Tutti gli sforzi sono di compressione eccetto al bordo del contatto dove esse sono di trazione.

Secondo il criterio di Tresca, della massima tensione tangenziale, la deformazione plastica ha inizio in un punto del corpo dove questa raggiunge un valore critico, dato dall'espressione:

$$\max\{|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1|\} = \sigma_s \quad 1.12$$

dove  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  sono le tensioni principali e  $\sigma_s$  è la tensione di snervamento ottenuta da una semplice prova a trazione mono-assiale. Secondo il criterio di Von Mises lo snervamento avviene quando è l'energia di distorsione a raggiungere un valore critico, per cui lo snervamento ha inizio quando:

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2 \cdot \sigma_s^2 \quad 1.13$$

La soluzione del contatto hertziano nel caso di due sfere, presenta il massimo della tensione tangenziale, per  $\nu = 0.3$ , ad una profondità di  $0.47 \cdot a$  e di valore [7]:

$$\tau_1 = 0.31 \cdot P_0 = 0.47 \cdot P_{mean} \quad 1.14$$

La tensione di taglio principale ( $\tau_1 = 1/2 \cdot |\sigma_z - \sigma_\vartheta|$ ) è quindi più alta a questa profondità che al bordo del contatto. La pressione risulta essere  $0.47 \cdot P_{mean}$  che è equivalente a  $\frac{1}{2} \sigma_s$ . Quindi entrambi i criteri di verifica degli sforzi (Tresca e di Von Mises) predicono l'inizio dello snervamento per il materiale con il più piccolo limite di snervamento, quando [9]:

$$P_{mean} = 1.1 \cdot \sigma_s \quad 1.15$$

Se la pressione media è più piccola di questo valore allora tutte le deformazioni risultano essere elastiche e in caso contrario le deformazioni saranno plastiche.

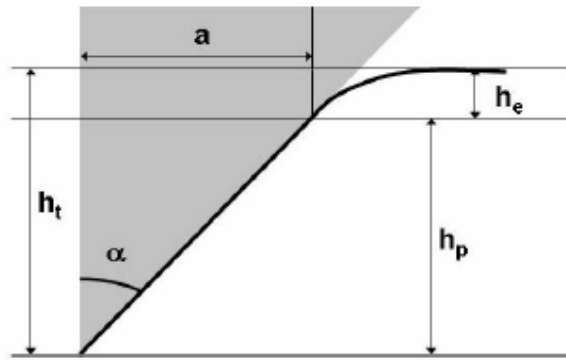
La geometria dell'indentatore influisce in modo considerevole sulla distribuzione della pressione durante l'indentazione. Infatti finora tutte le equazioni di distribuzione delle pressioni e degli spostamenti si riferiscono ad un indentatore di forma sferica.

Tantissimi esperimenti, invece, utilizzano penetratori di forma conica o piramidale che alterano alcune delle relazioni precedenti. Il motivo per cui si sceglie un indentatore di forma differente e alcuni dettagli di queste geometrie verranno discusse più avanti. I penetratori piramidali spesso si approssimano ad un cono, con angolo al vertice  $\alpha$  conferendo uno stesso rapporto tra area e altezza.

Per un indentatore conico l'equazione che definisce il raggio di contatto tra la punta e il campione diventa [12]:

$$a = h_p \cdot \tan \alpha \quad 1.16$$

in cui  $h_p$  è la profondità di contatto come mostrata in Figura 1.4.



**Figura 1.4 - Schema del contatto fra un penetratore conico (con angolo al vertice di semi apertura  $\alpha$ ) e una superficie piana.**

In cui con  $h_t$  si è indicato lo spostamento totale della superficie dato dalla somma della distanza tra la superficie libera dal raggio di contatto  $h_e$  con la distanza del raggio di contatto dalla profondità totale  $h_p$ .

Se l'estremità del cono fosse perfettamente a punta la pressione in questo punto sarebbe infinita; in questo caso anche con l'applicazione di piccoli carichi non si avrebbe deformazione elastica. La maggior parte degli indentatori piramidali o conici hanno in questo punto un piccolo raggio di curvatura. L'equazione del carico per un cono con un vertice non perfettamente appuntito (smussato) è definita dalla relazione [13]:

$$P = \frac{\pi \cdot a}{2} E^* \cdot a \cdot \cot \alpha \quad 1.17$$

in cui il termine  $(a \cot \alpha)$  è uguale alla profondità di penetrazione  $h_p$  dal raggio di contatto. Inoltre l'equazione che definisce la deflessione della superficie risulta modificata [12]:

$$h = \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) \cdot a \cdot \cot \alpha \quad r \leq a \quad 1.18$$

La variazione della geometria, inoltre, cambia il valore della pressione media a cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente. Per un indentatore di forma conica la pressione media risulta  $0.5\sigma_s$ .

Il massimo della tensione di taglio è [9]:

$$\tau_{\max} = \frac{E^*}{\pi} \cdot \cot \alpha \quad 1.19$$

La distribuzione di pressione nel modello di Hertz è ben definita nel caso di una sfera rigida pressata su una superficie piana elastica. Quando si cambia la forma dell'indentatore, ad esempio in un cono, la distribuzione delle pressioni si modifica come anche il rapporto tra l'area di contatto e profondità di penetrazione.

Nel caso di un penetratore di forma sferica all'aumentare del carico applicato il raggio di contatto aumenta molto di più della profondità di penetrazione. Mentre per un indentatore di forma conica il raggio di contatto e la profondità di penetrazione sono tra loro in rapporto costante indipendente dal carico. Questo fa sì che durante la fase di carico la tensione risulta costante all'interno del materiale.

Si osserva che l'aumento del carico su un penetratore sferico è paragonabile alla diminuzione del semi angolo al vertice di un penetratore di forma conica.

Le proprietà meccaniche dei materiali in termini di risposta al carico applicato possono essere, infine, correlate alla resistenza dei suoi legami atomici. Infatti a grande distanza gli atomi tendono ad attrarsi, mentre a breve distanza si respingono pertanto essi tendono a disporsi su un reticolo che ottimizza la loro separazione.

L'elasticità può pensarsi come l'abilità del materiale a deformarsi senza rompere i relativi legami atomici della struttura cristallina, mentre la plasticità è immaginata originata dal movimento degli atomi uno rispetto all'altro come conseguenza dell'applicazione del carico esterno. La forza necessaria per far scorrere una fila di atomi dalla condizione iniziale di minima energia sopra un'altra riga di atomi mantenendo la posizione relativa dei singoli atomi, viene denominata sollecitazione di taglio teorica.

Questa situazione è schematicamente rappresentata in Figura 1.5.



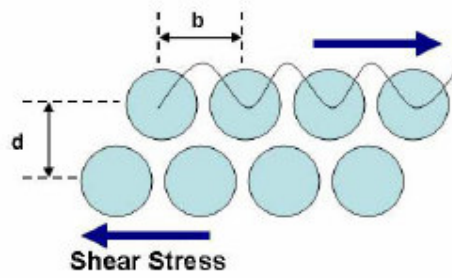


Figura 1.5 - Schema della sollecitazione di taglio teorica

Nel 1922 Frenkel [14] per primo calcolò questo valore teorico per il carico necessario a iniziare la deformazione plastica. Come si vede dalla Figura 1.4 il movimento dell'atomo è periodico in  $b$  e può essere approssimato ad una sinusoide in quanto le posizioni alte e basse dell'energia hanno le stesse unità di ripetizione. La sollecitazione di taglio applicata ( $\tau$ ) è data dall'espressione

$$\tau = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot d} \sin \frac{2\pi \cdot x}{b} \quad 1.20$$

dove  $G$  è il modulo di taglio del materiale,  $b$  è la spaziatura tra gli atomi nella direzione di applicazione della sollecitazione di taglio,  $d$  è la distanza tra due file di atomi e la  $x$  è lo scorrimento di taglio delle due file di atomi che si allontanano dalla posizione iniziale di equilibrio a bassa energia.

Il massimo valore della sollecitazione di taglio ( $\tau$ ) teorica può essere espresso come segue:

$$\tau_{th} = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot d} \quad 1.21$$

Poiché il termine  $b$  è confrontabile con  $d$  la sollecitazione di taglio teorica è spesso considerata come una frazione del modulo di taglio. Molti ricercatori hanno dimostrato che, utilizzando differenti modelli matematici, il valore della resistenza di taglio teorica varia nell'intervallo tra  $G/5$  a  $G/30$ . L'approssimazione del modulo di taglio a  $G/5$  con tutta probabilità una sovrastima perché le forze attrattive tra gli atomi diminuiscono più rapidamente rispetto a quanto predetto nel modello sinusoidale [14]. Inoltre questo modello

non riesce a prendere in considerazione altre configurazioni simili di bassa energia. L'approssimazione al limite inferiore, cioè  $G/30$ , è stata calcolata da Mackenzie [15]. Questo valore è con tutta probabilità una sottovalutazione in quanto si trascurano i contributi dovuti agli sforzi termici e alle forze direzionali. Tutte queste stime, per la maggior parte dei metalli, risultano dell'ordine dei giga-pascal. I valori misurati sperimentalmente (dipendenti dai parametri sperimentali) sono generalmente più piccoli da uno a quattro ordini di grandezza.

La spiegazione deve ricercarsi nelle imperfezioni delle strutture cristalline come ad esempio la presenza di dislocazioni.

Con l'utilizzo di strumenti sempre più sofisticati, ad esempio tecniche di crescita del singolo cristallo e le capacità computazionali, si è riuscito a misurare e a simulare valori che sono nel medesimo intervallo dei valori teorici [16, 17, 18]. Questo dimostra la validità del predetto intervallo teoretico delle forze dei materiali, sfortunatamente senza estrapolare una formulazione empirica. Questo modello ci aiuta anche a visualizzare le tensioni richieste su scala atomica per la deformazione plastica.

Si possono individuare tre regioni della risposta elasto-plastica del materiale:

- la prima regione è rappresentata dalla deformazione di tipo elastica, definita da un  $P_{mean} < 1.1\sigma_s$  per indentatore sferico e  $P_{mean} < 0.5\sigma_s$  per indentatore conico. In questa zona un volta rimosso il carico dalla superficie non rimane nessun danno permanente. Come precedentemente detto la tensione di taglio massima, per un indentatore sferico, è approssimativamente  $0.47 \cdot P_{mean}$  e si verifica ad una profondità di penetrazione pari alla metà del raggio di contatto e cioè a  $0.5 \cdot a$ . Applicando entrambi i criteri di verifica, Von Mises o Tresca, per lo sforzo di taglio massimo definiamo quando inizia la plasticizzazione del materiale. Von Mises indica un valore iniziale di  $P_{mean} = 1.0 \cdot \sigma_s$  mentre Tresca un valore simile pari a  $P_{mean} = 1.1 \cdot \sigma_s$ . Questo accade per un valore massimo dello sforzo di taglio pari a  $\tau_{max} = 0.5\sigma_s$ ;
- la seconda regione di risposta del materiale è definita dall'inizio di una deformazione plastica. Questa zona ha inizio sotto la superficie quando la pressione media è compresa nell'intervallo  $1.1\sigma_s < P_{mean} < C \cdot \sigma_s$  per un indentatore sferico mentre  $0.5\sigma_s < P_{mean} < C \cdot \sigma_s$  per uno di forma conica. In cui  $C$  è una costante che

dipende dal materiale e dalla geometria dell'indentatore. È molto difficile conoscere le dimensioni, la forma e l'evoluzione di questa deformazione perché essa si verifica tutta sotto la superficie;

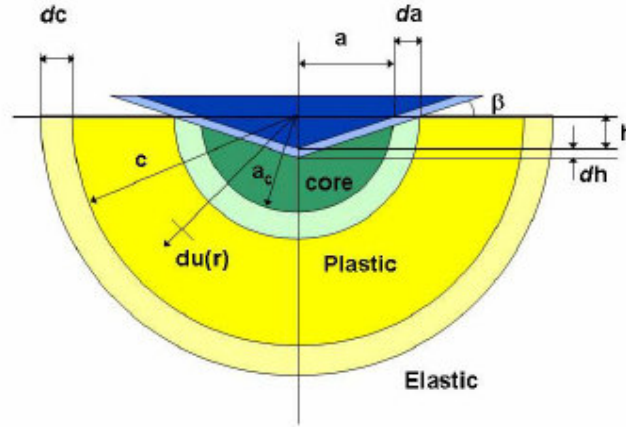
- nella terza regione finalmente la plasticità raggiunge la superficie libera del materiale. La deformazione plastica è permanente in cui ad aumenti di carico non corrispondono apprezzabili variazioni della pressione media di contatto,  $P_{mean} = C \cdot \sigma_s$ . Il motivo risiede nel fatto che l'area di contatto aumenta in modo proporzionale al carico applicato, in questo modo la pressione media rimane quasi costante, con l'ipotesi implicita che non si ha indurimento del materiale di lavoro.

C'è un punto in cui la pressione media non cambia nonostante l'aumento del carico esterno. La pressione media di contatto in questa condizione limite rappresenta una misura della durezza  $H$  del materiale per quelle tecniche di analisi che utilizzano la proiezione dell'area di contatto. La pressione media tra il campione e l'indentatore è direttamente proporzionale al flusso di tensione di compressione  $\sigma_s$ .

$$H \approx C \cdot \sigma_s \quad 1.22$$

Dove  $C$  è il “fattore limite” che rappresenta il lavoro fatto dal materiale circostante per produrre una componente idrostatica. Infatti è il materiale circostante che produce, in una prova di indentazione, una pressione media di contatto più alta rispetto al carico necessario per iniziare la deformazione in una prova mono-assiale di compressione. La componente di taglio è la parte che promuove il flusso plastico. Il fattore limite dipende dai parametri sperimentali come il materiale costituente il campione e la geometria della punta del penetratore. Sperimentalmente sono stati determinati valori di  $C$  appartenenti all'intervallo tra 1.5 e 3 [9]. Si nota che per metalli con un rapporto di  $E/\sigma_s$ ,  $C$  è più vicino al valore di 3. Non appena la punta penetra nella superficie il suo volume deve conformarsi. A seconda delle combinazioni punta/materiale il volume di materiale si conforma o per mezzo del flusso plastico o per mezzo dello tensione elastica locale. Una strada per concettualizzare i cambiamenti richiesti dall'aggiunta di una sonda caricata è il modello della “espansione della cavità” (Figura 1.5), in cui il volume sotto l'indentatore è rappresentato da un nucleo

emisferico soggetto a una pressione interna che è direttamente collegata alla pressione media di contatto [9].



**Figura 1. 6 - Schema del modello di “espansione della cavità”.**

L'area di contatto tra il campione e l'indentatore definisce un “nucleo” idrostatico incompressibile emisferico di raggio  $a_c$  (Figura 1.6). Il nucleo è circondato da una zona plastica di raggio  $c$ , che è a sua volta limitata da una regione di deformazione elastica. Man mano che la punta viene spinta verso la superficie, il nucleo cresce di una quantità pari a  $da$  e il materiale si sposta in senso radiale di  $du(r)$  per far spazio alla punta con il conseguente aumento della zona plastica. Quando la punta entra nella superficie di una quantità  $dh$ , il raggio del nucleo si espande e la zona plastica si aumenta di  $dc$ . Il volume aggiunto dovuto alla penetrazione dell'indentatore crea il movimento radiale degli atomi  $du(r)$  che provocano l'espansione della zona plastica. Per punte geometricamente simili, come indentatori conici, il cuore e la zona plastica crescono con la stessa velocità  $da/dc = a/c$ . Johnson utilizzò questa relazione per calcolare la pressione nel nucleo, come segue [7]:

$$\frac{P}{\sigma_s} = \frac{2}{3} \left[ 1 + \ln \left( \frac{(E/\sigma_s) \tan \beta + 4(1-2\nu)}{6(1-\nu^2)} \right) \right] \quad 1.23$$

Dove  $P$  è la pressione dentro il nucleo e  $\beta$  è l'angolo di inclinazione dell'indentatore con la superficie. Per indentatori sferici con piccoli  $\beta$  la  $(\tan \beta)$  può approssimarsi alla sollecitazione di indentazione  $a/R$ . Questo porta a un'espressione della pressione media di contatto  $P_{mean}$  in termini di tensione prodotta:

$$P_{mean} = P + \frac{2}{3}\sigma_s \quad 1.24$$

In qualche punto la superficie libera inizierà ad essere influenzata dalla zona plastica. Quando la regione plastica non sarà più elasticamente vincolata la superficie libera del campione avrà un ruolo considerevole nella forma della zona plastica accomodando in maniera diversa il volume di materiale occupato dall'avanzamento dell'indentatore. A questo punto il materiale si comporta come un solido plastico perchè le deformazioni elastiche sono considerevolmente più piccole del flusso plastico. Il flusso plastico prodotto è correlato alla tensione critica di taglio come asserito dal criterio di Von Misses e Tresca. È stato dimostrato che questo criterio è adeguato specialmente per materiali alto rapporto  $E/\sigma_s$ . Questo modello aiuta capire i diversi stadi osservati della deformazione durante l'indentazione.

## 1.4 Profondità sensibile di indentazione

Il metodo della profondità sensibile di indentazione (DSI) permette di misurare di quanto la punta di un indentatore è penetrata nel materiale usando carico o spostamento costante. Uno degli obiettivi di questo metodo è di fornire misure quantitative e assolute del modulo di elasticità,  $E$ .

Il dato più comunemente cercato in una prova di indentazione è la durezza del materiale. I test di durezza sono nati come metodologia per confrontare diverse tipologie di materiale provando la loro qualità e quantificando le loro proprietà. Anche se la prova di durezza tradizionale e la nano-indentazione misurano cose leggermente differenti, il loro proposito rimane lo stesso. Nella prova macroscopica di indentazione il carico applicato lascia una

impronta residua che viene misurata con strumentazione ottica per rilevarne l'area di contatto. Il rapporto tra il carico applicato  $P_{applied}$  e l'area residua di contatto  $A_{residual}$  fornisce il valore della durezza cercata:

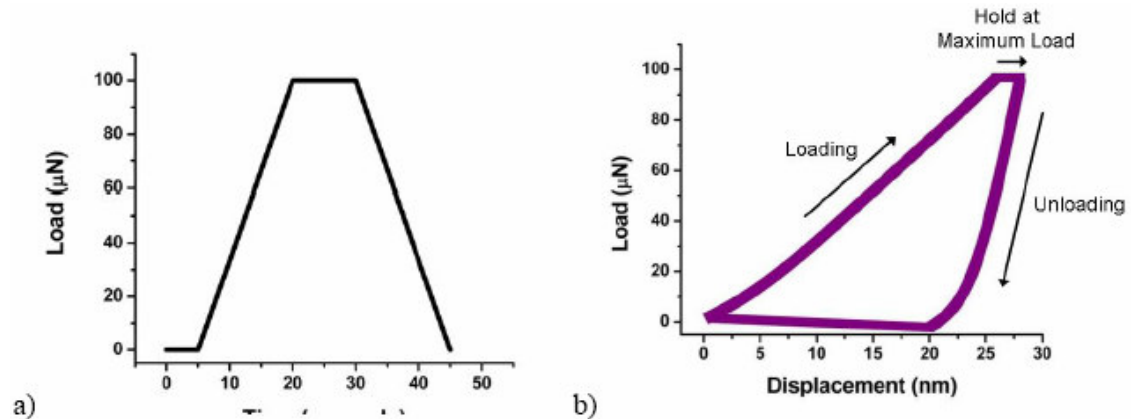
$$H_{macro} = \frac{P_{applied}}{A_{residual}} \quad 1.25$$

Questo valore di durezza rappresenta la risposta plastica del materiale al carico applicato. La dimensione dell'area di contatto residua prende il significato di risoluzione della tecnica di rilevamento dell'immagine adottata. Questa diviene una scala di grandezza confrontabile con la capacità ottiche di un microscopio, ad esempio potrebbero essere necessari per fare l'immagine dell'indentazione il SEM (Scanning Electron Microscope) o SPM (Scanning Probe Microscope). Per scale nano-metriche non è efficiente adottare queste tecniche per le misure.

Una delle ragioni per cui si è sviluppata la nano-indentazione è legata alla necessità di testare le proprietà meccaniche di film sottili. La micro-indentazione disponibile nei primi anni '80 non consentiva di applicare carichi sufficientemente bassi da isolare la proprietà del film. Per far sì che solo il film venga esaminato senza l'influenza del substrato, la profondità di indentazione dovrebbe essere il 10% dello spessore totale della pellicola stessa. A questa scala non sono possibili tecniche ottiche di rilevamento dell'impronta. Risulta difficile applicare con esattezza carichi così piccoli e l'incertezza della misura dell'area diventa troppo grande. Per una indentazione di  $1\mu m$  questa incertezza potrebbe anche essere del 100% [12].

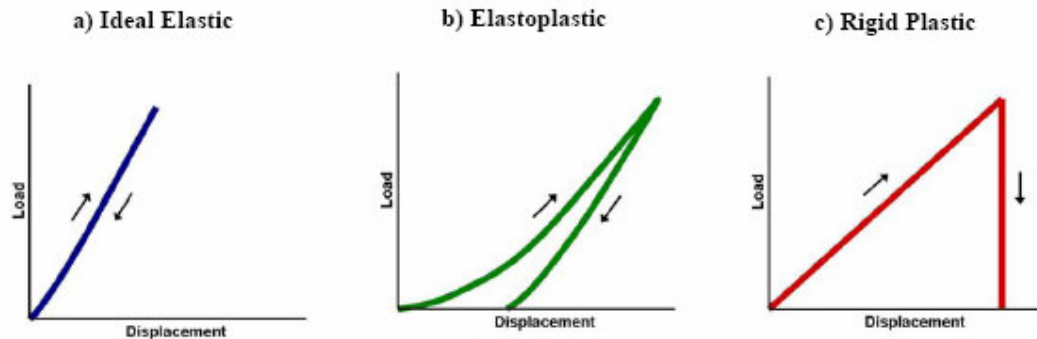
Nelle nuove metodologie di indagine i carichi vengono applicati con un certo grado di precisione così come la misura degli spostamenti e non è più necessaria l'ispezione visiva dell'area indentata. Con le vecchie tecniche di analisi si misurava solo la plasticità residua invece ora vengono registrati sia l'elasticità iniziale che il recupero elastico del materiale durante la fase di scarico. La nano-indentazione adotta misurazioni continue dello spostamento dal momento in cui il carico viene applicato fino alla sua rimozione. Queste misure di spostamento devono avere una risoluzione di almeno  $0.1nm$  e una risoluzione di forza pari ad  $1\mu N$  [32]. In Figura 1.7, è rappresentato un tipico profilo di carico con il corrispondente grafico carico-spostamento. La pendenza della curva di carico (loading) dipende principalmente dal tipo di materiale di cui è costituito il campione e dalla forma geometrica della punta dell'indentatore. La porzione di curva a carico costante massimo è

usata per minimizzare gli effetti plastici dipendenti dal tempo. L'estensione del recupero elastico del materiale sulla profondità di indentazione subito dopo lo scarico (unloading) è direttamente correlata al grado di plasticità e di recupero elastico della deformazione.



**Figura 1.7 - (a) Profilo di carico per una tipica prova di indentazione; il moto del trasduttore è osservato nei primi 5 secondi di seguito viene applicato il carico per un tempo che va da 5 a 20 secondi, si applica per 10 secondi il carico massimo e finalmente negli ultimi 15 secondi dell'esperimento si scarica gradualmente il provino. (b) curva carico-spostamento per una superficie d'oro meccanicamente levigata**

Se il materiale si deforma elasticamente la curva di scarico ripercorre esattamente quella di carico, Figura 1.8a; in Figura 1.8b, invece, è rappresentata una tipica risposta al carico applicato di un materiale elasto-plastico. L'ultima immagine rappresenta l'andamento forza- spostamento di un materiale che ha principalmente un comportamento plastico. Si osserva che per un materiale che ha soprattutto un comportamento elastico, ad esempio una gomma, il metodo tradizionale di valutazione della durezza mediante lettura dell'impronta residua fornirebbe un valore indeterminato. La profondità sensibile di indentazione (DSI), invece, fornisce informazioni importanti sulle proprietà elastiche del materiale.



**Figura 1. 8 - (a) Tipiche curva carico-spostamento che dimostrano le differenze di comportamento nel caso di materiali (a) completamente elastici, (b) elasto-plastici (c) idealmente plastici.**

Per ogni tratto del profilo di carico sono state sviluppate diverse tecniche di analisi che tengono conto della diversa risposta del materiale al carico applicato: nella prima fase di caricamento (loading) si richiede un modello che tenga conto del comportamento elastico e plastico del materiale; la fase di presa a carico costante massimo (hold) viene comunemente utilizzata per analizzare il comportamento a frattura; infine il tratto relativo allo scarico del provino (unloading) può essere considerata come recupero elastico del materiale. In pratica, l'analisi dei tratti della curva di caricamento e di presa richiedono numerose assunzioni per quanto riguarda le relazioni tra la plasticità e l'area di contatto. Le più comuni tecniche di analisi utilizzano le informazioni derivanti dal tratto di scarico (unloading) principalmente perché sono poco dipendenti dal modello adottato.

Negli ultimi anni numerosi ricercatori hanno studiato il modo per interpretare al meglio i dati forza-spostamento che vengono raccolti durante la prova di indentazione. L'analisi sul ruolo dell'elasticità<sup>1</sup> nella deformazione del materiale è iniziata ancor prima che la riduzione della scala di indagine richiedesse nuove metodologie di test.

<sup>1</sup> Nel 1961 Stillwell e Tabor analizzarono il recupero elastico per una indentazione conica mettendolo in relazione alle proprietà meccaniche [20]. Nel 1974 Armstrong e Robinson misurarono la deformazione elastica e plastica dei materiali durante la prova di indentazione [21]. Nel 1981 Lawn e Howes utilizzarono il recupero elastico nelle misure di durezza [22]. I primi ricercatori che hanno utilizzato la parte di curva forza-spostamento relativa alla fase di scarico (unloading) come mezzo per la determinazione della zona di contatto sono stati, nel 1975, Bulyshev, Alekhin, Shorshorov e Ternovskii [23]. Doerner e Nix [24] sono stati i primi a usare questa tecnica per valori di carico nell'intervallo dei milli newton per i quali le scanalature diventano troppo piccole per essere misurate attraverso mezzi ottici. Oliver e Pharr hanno modificato leggermente questa tecnica nel 1992. Una tecnica di analisi simile è stata sviluppata da Field e Swain per penetratori sferici [25]. Nel 1993 è stata indicata l'equivalenza fra queste ultime due tecniche di indagine [26]. Tutte queste tecniche hanno in comune l'analisi del contatto elastico idealizzato di una sfera rigida su una superficie piana.



Nel 1965 Sneddon [27] ha derivato una espressione del contatto, per diverse geometrie di indentatore, tra un penetratore rigido e un corpo elastico isotropo.

Egli ha definito la rigidezza di contatto  $S$  come il rapporto tra l'incremento del carico  $\delta P$  e l'incremento dello spostamento  $\delta h$ :

$$S = \left. \frac{\delta P}{\delta h} \right|_{\text{elastic}} \quad 1.26$$

Questo rapporto può essere collegato con il segmento iniziale di scarico (unloading) della curva forza-spostamento, con l'assunzione che lo scarico iniziale sia completamente elastico. Anche se per la maggior parte dei materiali la deformazione avviene sia elasticamente che plasticamente, si pensa che la maggior parte del recupero nella fase di scarico sia di natura elastico. Infatti la deformazione residua rappresenta la risposta plastica del materiale in funzione della profondità finale dell'impronta  $h_f$ . Inoltre si ipotizza che la punta idealmente rigida e che tutta la risposta elastica è rappresentata dal modulo ridotto  $E^*$ .

La durezza di contatto può essere scritta come una funzione del modulo e della proiezione dell'area di contatto  $A_c$  nella condizione di massimo carico [27]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A_c} \quad 1.27$$

Questa relazione rappresenta l'equazione conica della rigidezza di Sneddon. L'area di contatto dipende dalla forma della punta del penetratore e dalla profondità di penetrazione. Da questa relazione si vede che la pendenza della curva di scarico (unloading) è direttamente correlata al modulo ridotto del materiale e alla radice quadrata dell'area di contatto.

Donner e Nix [24] furono i primi a derivare, su scala nano-metrica, il valore della durezza e del modulo ridotto direttamente dalle curve forza-spostamento. Essi ipotizzarono che la curva di scarico iniziale fosse di tipo lineare derivando così la profondità  $h_i$  dall'intersezione della tangente al carico massimo  $P_{\max}$  con la curva a carico nullo (asse  $x$ ).

Le misure di durezza basate su questa estrapolazione lineare sono state messe in stretta relazione con i dati sperimentali e con i risultati ottenuti con il metodo agli elementi finiti

per materiali di durezza nota, confrontando i valori ottenuti usando il valore della profondità relativa al picco massimo di carico  $h_{\max}$  o quella finale  $h_f$ . Sebbene questa sia una buona approssimazione esistono alcuni problemi di interpretazione dei dati.

Oliver e Pharr [28] si sono accorti che la parte iniziale della curva di scarico ha un comportamento simile alla legge di potenza, e quindi non necessariamente lineare. La porzione iniziale della curva di scarico è così definita:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad 1.28$$

dove  $\alpha$  contiene le costanti geometriche, il modulo elastico del campione e il rapporto di Poisson;  $m$  è riferito alla geometria dell'indentatore ( $m = 1$  per un punzone cilindrico che termina con superficie piana;  $m = 1.5$  per un paraboloide di rivoluzione;  $m = 2$  per un cono). Nell'applicazione dell'Equazione 1.28 per il calcolo del modulo di elasticità, Oliver Pharr [31] hanno chiarito due importanti aspetti. In primo luogo, la variazione costante della pendenza della curva di scarico (unloading) dovuta alla costante variazione dell'area di contatto. Nelle precedenti analisi si approssimava la parte iniziale della curva ad una retta supponendo, erroneamente, che l'area di contatto rimanesse costante nella fase iniziale di scarico del materiale. Questa approssimazione determina una dipendenza dei valori calcolati del modulo dal numero di punti usati per l'approssimazione lineare. In secondo luogo, se la curva di scarico può essere espressa dalla legge di potenza enunciata dall'Equazione 1.28, allora la sua derivata calcolata nel punto di carico massimo ( $P_{\max}, h_{\max}$ ) dovrebbe fornire informazioni sulla condizione del contatto in quel punto.

La derivata della legge di potenza rispetto ad  $h$  nel punto di massimo valore del carico ( $P = P_{\max}$ ) fornisce la pendenza della curva che rappresenta la rigidità di contatto del

$$\text{materiale} \left( S = \frac{\partial P}{\partial h} \Big|_{h=h_{\max}} = \alpha \cdot m (h_{\max} - h_f)^{m-1} \right).$$

L'analisi di Sneddon per uno spostamento elastico al di fuori del perimetro di contatto è data dalla seguente relazione:

$$h_{\max} - h_c = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad 1.29$$

dove  $h_{\max}$  è la massima profondità di indentazione,  $h_c$  è la profondità di contatto e  $\varepsilon$  è una costante che dipende dalla forma dell'indentatore<sup>2</sup> (per un indentatore di Berkovich  $\varepsilon = 0.75$ ).

Quindi il penetratore sferico rappresenta una sufficiente approssimazione di quello piramidale a tre facce di Berkovich.

Il carico massimo, nell'Equazione 1.29, può essere riscritto in termini di spostamento:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_i) \quad 1.30$$

dove  $h_i$  è la profondità intercettata dall'intersezione della tangente alla curva di scarico iniziale con la curva a  $P=0$ . La profondità intercettata sottostima la profondità di contatto come si vede dalla Figura 1.9.

Per fare questi calcoli in funzione della profondità di indentazione è necessaria un'accurata descrizione della proiezione dell'area limite di contatto. La funzione forma limite,  $A(h_c)$ , è determinata sperimentalmente. La proiezione dell'area di contatto per ogni indentatore è la soluzione della funzione forma per  $h = h_c$ .

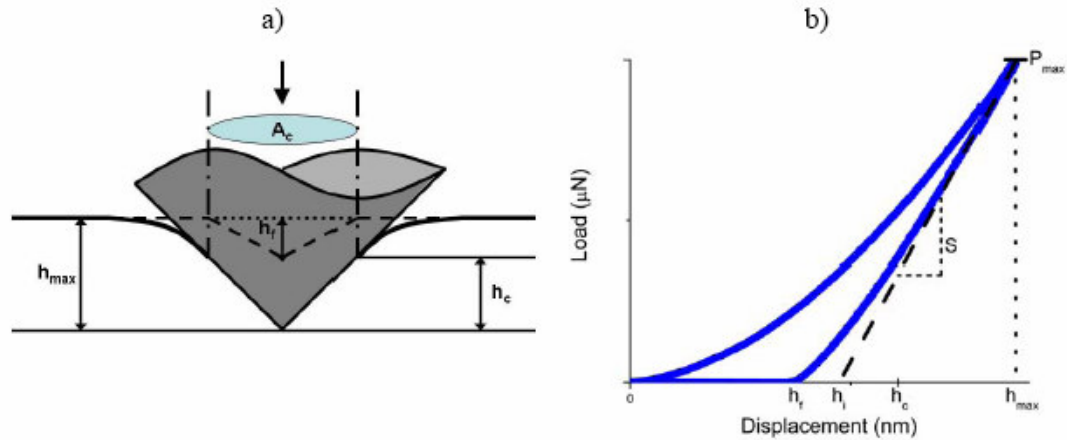
Utilizzando la legge di potenza connessa alla fase di scarico e definita la funzione di forma limite, la durezza del materiale può essere così definita:

$$H_c = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad 1.31$$

dove  $H_c$  è la durezza,  $P_{\max}$  è il massimo carico di indentazione e  $A_c$  rappresenta l'area proiettata di contatto alla profondità  $h_c$ . È evidente da questa definizione che l'inesattezza nel calcolo della profondità di contatto potrebbero influenzare drammaticamente il valore calcolato della durezza.

Un'altra proprietà spesso cercata in una prova di indentazione è il modulo elastico del materiale. Nel calcolo del modulo si ipotizza che esso rimanga costante indipendentemente dalla profondità di indentazione.

<sup>2</sup> Pharr e King [29, King, 1987 #95] hanno entrambi mostrato che queste relazioni sono valide per un gran numero di geometrie: da quelle descritte come funzione di rivoluzione, a quelle di forma piramidale commettendo un errore molto piccolo.



**Figura 1.9** - (a) schema dell'indentazione nella condizione di carico massimo  $P_{\max}$ ; in questa condizione il contatto tra indentatore e superficie è definito dalla profondità  $h_c$  alla quale corrisponde l'area di contatto proiettata  $A_c$ . La linea tratteggiata, alla profondità finale  $h_f$ , rappresenta il profilo del campione dopo che il carico è stato rimosso. (b) curva carico-spostamento corrispondente all'indentazione, in cui è riportato la profondità finale  $h_f$ , la profondità intercettata  $h_i$ , la profondità di contatto  $h_c$  e la massima profondità. La pendenza della linea tratteggiata tangente nel punto di massimo carico è la durezza.

Il modulo ridotto viene calcolato utilizzando i valori dell'area di contatto e della durezza

$$E^* = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} S \quad 1.32$$

dove  $\beta$  è una costante che dipende dalla geometria del penetratore (e vale 1.034 per il penetratore Berkovich, 1.012 per quello Vickers e 1 per quello conico).

Sostituendo questo valore nell'Equazione 1.3 si trova il modulo del materiale essendo noti il modulo di Young e il rapporto di Poisson dell'indentatore (nel caso di un indentatore in diamante questi valori sono rispettivamente 1140 GPa e 0.07) [30]. Si osserva che in alcuni materiali si ha una significativa sovrastima della durezza e del modulo elastico specialmente in quelli che presentano un effetto significativo di pile-up intorno alla tacca (il materiale intorno alla tacca si innalza aumentando così l'area di contatto apparente osservata dopo l'indentazione).

Calcolato, dunque, il valore del modulo di Young del materiale si può definire il Modulo di Indentazione come:

$$I = \frac{E_m}{1 - \nu_m^2} \quad 1.33$$

In una prova di indentazione, qualunque sia la scala di indagine, i materiali forniscono risposte diverse per uno stesso valore del carico come conseguenza delle proprie caratteristiche e della loro lavorazione. Piccole quantità di materiale possono avere un comportamento insolito dovuto alla loro singolare microstruttura. La dimensione del grano, lo spessore del film, e lo stress epitassiale sono alcune delle caratteristiche specifiche, relative alla scala di indagine, che possono influenzare la prova di durezza.

La dimensione della scala di indagine nella nano-indentazione cambia alcuni percorsi nell'interpretazione dei dati di carico-spostamento. Una comprensione sostanziale nella risposta di un materiale nel punto di contatto è necessaria per un'ulteriore sviluppo della nano-tecnologia.

## 1.5 Tips e Area di contatto

L'indentatore (punta o sonda) è una parte importante per la prova di indentazione. La sua geometria e il materiale di cui è costituito possono sensibilmente influenzare i dati sperimentali. L'importanza della scelta del materiale dipende dal fatto che la sua rigidità influenza il modulo ridotto e l'adesione locale tra punta e campione. Gli indentatori più comunemente usati sono di forma sferica, piramidale, conica ecc, e a ciascuna di esse è associata una distribuzione di pressione caratteristica e quindi per ciascuno di essi sono richiesti carichi di deformazione differenti.

Su scale macroscopiche ci sono numerosi metodi per la determinazione della durezza utilizzando indentatori di forme diverse. Ad esempio nel metodo Brinell si utilizza un'indentatore sferico, mentre per la prova Rockwell si usa una punta di forma conica e nel metodo Vickers si usa una punta piramidale a quattro facce. Ciascuna di queste prove ha una propria tecnica di indagine con il relativo valore unico della durezza. Con il diminuire della scala di indagine per la prova di indentazione fu sviluppata la punta di Knoop; essa è una punta in diamante di forma piramidale a quattro facce con due diversi angoli di faccia. La lunghezza della diagonale più lunga è molto più facile da misurare con il tradizionale

controllo visivo specialmente se si utilizzano materiali molto duri e piccole profondità di penetrazione. Questa punta è inoltre molto utile per lo studio di superfici di materiale anisotropo.

Nella nano-indentazione la punta assume un ruolo ancora più importante dato che il calcolo delle proprietà del materiale dipende dalla sua dimensione. Punte di geometria simile a quelle utilizzate nelle prove macroscopiche vengono adottate anche a questa scala: sfera, cono, piramide, ecc. Le punte sferiche non sono simili al caso macroscopico; quindi lo sforzo indotto aumenta con la profondità di indentazione e questo conduce ad una diminuzione della durezza con la profondità di indentazione con il materiale che tende ad indurirsi. I penetratori di forma piramidale e conica sono simili a quelli adoperati per le prove macroscopiche; il rapporto raggio profondità rimane costante. Teoricamente materiali con durezza omogenea dovrebbero indicare lo stesso valore indipendentemente dalla profondità di indentazione. In generale la durezza cambia in funzione del carico e della profondità di indentazione anche per punte di geometria simile. C'è una significativa differenza nei penetratori piramidali usati per le prove di nano-indentazione. Essi sono a tre facce in contrapposizione alle quattro facce; perchè gli oggetti a quattro facce spesso risultano avere una linea di giunzione mentre gli oggetti a tre facce si incontrano sempre in un punto.

Il raggio all'apice della punta è un parametro critico perché detta la dimensione della zona di contatto. In generale le punte sono divise in aguzze o smussate, il che è sempre relativo se non si adottano test di verifica rigorosi. Per esempio una punta molto tagliente può raggiungere la tensione critica a carichi molto bassi, agendo come una lama penetra nel materiale generando nuove superfici con poca deformazione elastica. Questo maschererebbe informazioni importanti quali la resistenza iniziale incontrata. Con le punte smussate l'elasticità svolge un ruolo più importante. Una più grande area di contatto implica che sono necessari carichi più alti per iniziare la plasticità. Ciò inoltre significherebbe che la punta non è sensibile ad anomalie sulla morfologia della superficie. A seconda delle proprietà meccaniche che si vogliono studiare ci può essere un raggio ottimale della punta. La maggior parte della nostra ricerca è stata fatta con un penetratore Berkovich piramidale a tre facce, Figura 1.8.

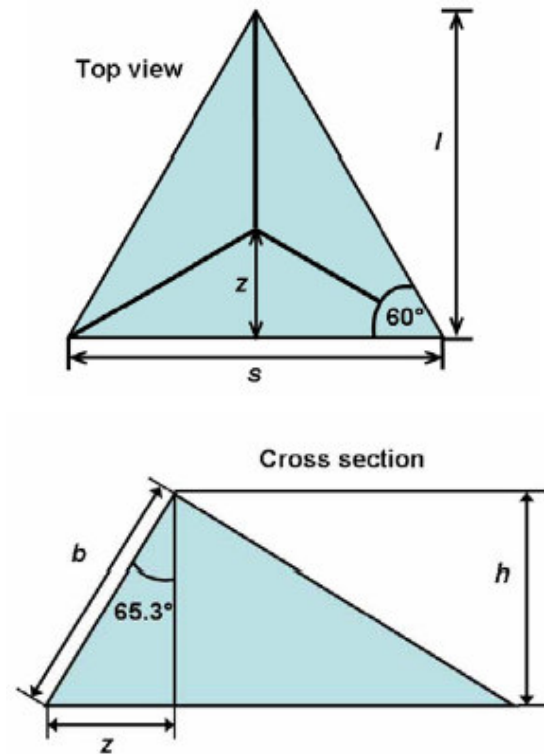
$$s = 2\sqrt{3}h \cdot \tan 65.3$$

$$z = \frac{s}{2} \tan 30$$

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2} s$$

$$b = \frac{s}{2\sqrt{3} \tan 65.3}$$

$$A_{proj} = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65.3 = 24.56h^2$$



**Figura 1.10 - Schema dell'indentatore Berkovich con le relative dimensioni e viste; sono indicate le equazioni per determinare le dimensioni della punta.**

Il penetratore piramidale Berkovich ha un angolo al vertice di faccia pari a  $65.3^\circ$  che risulta essere equivalente ad un cono con angolo al vertice di  $70.32^\circ$ . Il valore dell'angolo di faccia è stato valutato in modo che si avesse lo stesso rapporto area proiettata profondità di un indentatore Vickers.

Un tipico penetratore Berkovich ha un raggio dell'ordine di  $50 \div 300nm$  [12]. Per la profondità sensibile di indentazione risulta cruciale la conoscenza dell'esatta area di contatto. Poiché non esistono punte perfette si valuta la zona di contatto in funzione della profondità.

Il primo passo consiste nell'idealizzare la funzione che collega l'area di contatto con la profondità del contatto basandoci sull'angolo conico equivalente.

Per un penetratore Berkovich questo è dato da:

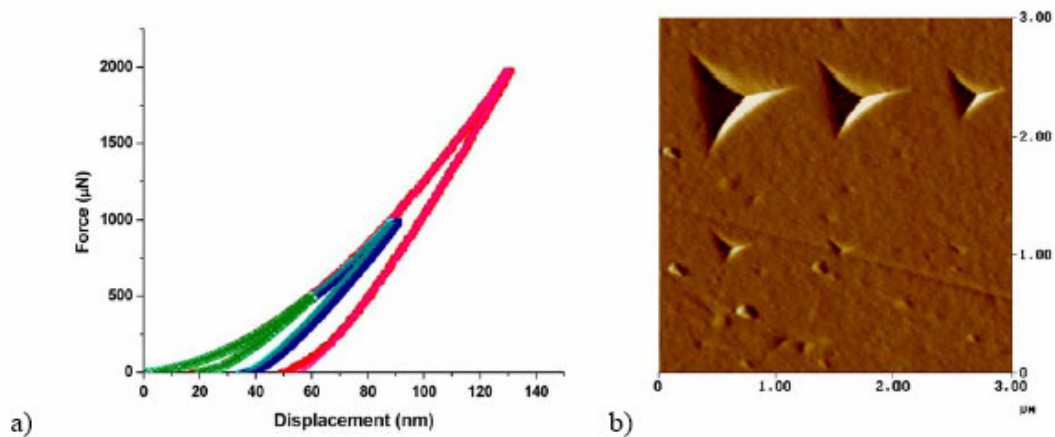
$$A = 24.5 \cdot h_c^2 \tag{1.34}$$

L'area di contatto è legata alla rigidità del materiale. Quindi l'Equazione 1.27 può essere riscritta:

$$A_c = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{E^*} \right)^2 \quad 1.35$$

In questo modo l'area di contatto può essere valutata basandoci sulla misura della rigidità del materiale una volta noto il modulo ridotto.

Il quarzo fuso è il materiale campione utilizzato nelle calibrature delle punte perché ha un modulo misurato estremamente costante pari a  $72\text{GPa}$ . Il modulo ridotto tra un penetratore in diamante e il quarzo fuso è di  $69.6\text{GPa}$ . La sua struttura amorfa fornisce un comportamento coerente nella deformazione del materiale. Esso non mostra nessuna differenza tra la zona di contatto reale e quella calcolata, così come avvolta si vede nei metalli. Per esempio l'area di contatto non subisce la distorsione dovuta al pile-up ("ammucchiare") o al sink-in ("affondare"). In Figura 1.11 è mostrata un'immagine di una superficie di quarzo fuso dopo la prova di indentazione eseguita con carichi diversi ( $2000$ ,  $1000$  e  $500\mu\text{N}$ ); alcune delle prove sono state fatte persino in giorni differenti; il comportamento del materiale durante il caricamento è stato identico in ogni prova e la profondità di penetrazione è costante per ogni dato valore di carico. Questo dimostra che il materiale si comporta sempre allo stesso modo e risulta cruciale per la calibratura esatta della forma della punta [30].



**Figura 1.11 - (a) test di indentazione con carichi differenti in diversi giorni; (b) immagine di una superficie di quarzo fuso dopo la prova di indentazione, con indentatori di dimensioni differenti. Questa prova è stata utilizzata per generare la funzione area di punta [30]**



### 1.5.1 Conformità degli spostamenti

La prova di nano-indentazione coinvolge l'indentazione di un campione mediante l'applicazione di un carico molto basso attraverso l'uso di strumenti di alta precisione che registrano continuamente i valori del carico e dello spostamento. Le proprietà meccaniche possono essere estrapolate analizzando i dati della curva forza-spostamento nella fase di carico/scarico. Queste prove sono basate su nuove tecnologie che permettono la misura ed il controllo preciso della forza di indentazione e della profondità raggiunta dall'indentatore. La tecnica di calibratura più comunemente usata è quella di Oliver e Pharr [33] che si basa sulla soluzione elastica di Sneddon [34]. Poiché durante lo scarico gli spostamenti sono elastici, il rapporto tra la curva di scarico e il modulo elastico del materiale in esame può essere descritto dalla teoria elastica del contatto. Poiché ogni elemento della macchina di indentazione (albero del penetratore, supporto del campione, ecc), possiede una propria naturale capacità a deformarsi sotto l'azione di un carico applicato, lo spostamento misurato  $h_{tot}$  sarà dato dal contributo dello spostamento dovuto alla deformazione della struttura  $h_f$  e da quello del campione indentato  $h_{sample}$ . Il sistema complessivo può essere schematizzato come una coppia di molle disposte in serie (struttura e campione) soggette al carico di indentazione  $P$ . Pharr ed altri [35] ricercatori hanno indicato che la conformità del contatto  $C_{total}$  fra l'intero penetratore assial simmetrico e un semispazio elastico isotropo è dato:

$$C_{total} = \frac{dh}{dP} = C_f + C_s = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad 1.36$$

dove la conformità totale  $C_{total} = 1/S^*$  mentre quella del campione è  $C_s = 1/S$ ;  $S$  è la rigidezza sperimentalmente misurata dai dati della curva di scarico;  $E_r$  è il modulo ridotto che tiene conto della deformazione elastica del penetratore. Dall'Equazione 1.36 la conformità totale varia linearmente con il reciproco della radice quadrata dell'area di contatto, cioè come  $1/\sqrt{A}$ ; riportando in un grafico questa relazione si ha che la conformità della macchina  $C_f$  è data dall'intersezione della curva con l'asse y. Un altro metodo, utilizzato di recente, suppone che non solo  $E$  sia indipendente dalla profondità di

indentazione ma anche la durezza  $H = P_{\max} / A$ . Quindi se  $H$  è costante,  $C_{total}$  può essere tracciato in funzione di  $1/\sqrt{P_{\max}}$  e il valore di  $C_{lf}$  può essere ottenuto dall'intersezione con l'asse y della curva lineare dei dati<sup>3</sup>. Per valutare le funzioni forma reali si possono fare una serie di indentazioni di varia grandezza in materiali omogenei e isotropi di cui si conoscono le proprietà elastiche; la funzione forma viene dedotta dalla curva forza-spostamento assumendo che il modulo elastico del materiale sia indipendente dalla profondità di contatto. La misura del modulo e della durezza dell'indentazione dipendono dalla conoscenza dell'area di contatto.

L'obiettivo della calibratura della funzione forma è quello di valutare, in sezione, l'area della punta dell'indentatore come una funzione della distanza dall'apice. L'area di contatto proiettata calcolata è disegnata in funzione della profondità di contatto. I punti sono approssimanti alla quinta potenza polinomiale data dalla seguente equazione:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad 1.37$$

dove  $C_0$  vale 24.5, mentre gli altri sono coefficienti costanti che definiscono i punti della curva.

Nella Figura 1.12 è disegnata l'andamento dell'area proiettata di contatto in funzione della profondità del contatto per un indentatore Berkovich. Questo risulta nella seguente funzione forma della punta:

$$A = 24.5 h_c^2 + 6.46 \cdot 10^3 h_c - 1.63 \cdot 10^5 h_c^{1/2} + 9.31 \cdot 10^5 h_c^{1/4} - 1.54 \cdot 10^5 h_c^{1/8} + 7.42 \cdot 10^5 h_c^{1/16} \quad 1.38$$

che nel disegno è mostrato con la linea rossa. Tutti i calcoli di durezza che verranno sviluppati in questa tesi utilizzeranno questa funzione forma della punta.

<sup>3</sup> In questo metodo l'alluminio viene sostituito spesso dal silicone fuso, perché la formazione dell'ossido può dare origine a variazioni di  $E$  e di  $H$  con profondità di indentazione.

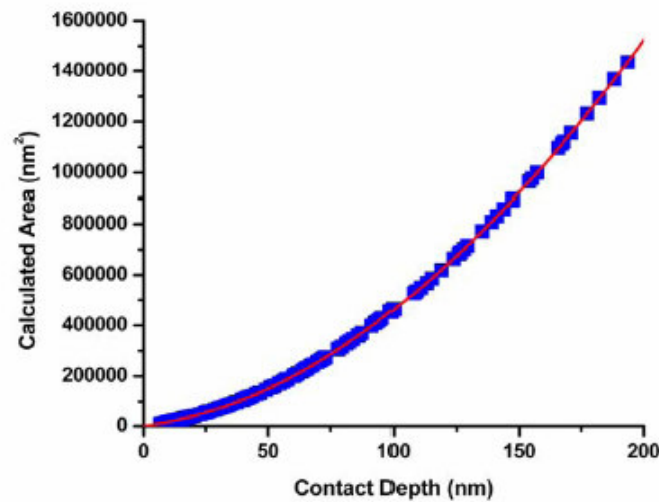


Figura 1.12 - Diagramma dell'area proiettata di contatto calcolata in funzione della profondità di penetrazione di un penetratore Berkovich [30].

## 1.6 Potenziali fonti di distorsione dei dati

Nella precedente sezione abbiamo trattato il comportamento elastico e plastico ideale e i metodi di analisi impiegati per il calcolo delle proprietà dei materiali attraverso lo spostamento che si ha durante l'applicazione del carico. La conoscenza esatta dell'area di contatto è importante per la determinazione del vero valore della durezza del materiale in esame.

Alcuni materiali esibiscono un comportamento alla deformazione che può condurre ad un calcolo errato dell'area di contatto ad esempio per certe condizioni del carico un po' di materiale tende ad accumularsi (pile-up) o a sprofondare (sink-in) intorno all'indentatore aumentando o diminuendo così l'area di contatto.

Altre problematiche sono legate alla scala di indagine introdotta per il test. Le anomalie superficiali e la rugosità del provino non sono significanti nell'intervallo delle misure macroscopiche ma possono sensibilmente influenzare la nano-indentazione. Infatti la dipendenza dalla scala della rugosità è dovuta al fatto che solo una piccola frazione della punta del penetratore risulta veramente a contatto con la superficie del provino.

Per certi accoppiamenti tra materiali l'adesione è un altro fenomeno da considerare perché può influenzare l'area di contatto. Anche la morfologia e la preparazione del provino possono influenzare significativamente le misure delle proprietà meccaniche da misurare. Conoscere quindi, i fenomeni che potrebbero alterare l'area di contatto ci aiuta a determinare con esattezza i valori della durezza.

Alcuni materiali presentano deformazioni dipendenti dal tempo. La frattura (creep), ad esempio, è definita come plasticità continua a carico costante che di solito si mostra in condizioni di carico massimo. Anche la velocità con cui la sonda viene in contatto con il materiale può influenzare in maniera significativa il comportamento dell'indentazione. I materiali che mostrano uno spostamento improvviso con principio di plasticità hanno proprietà dipendenti dal tempo. Nei materiali quindi che sono soggetti a plasticità dipendente dal tempo le proprietà meccaniche misurate possono variare in funzione dei parametri da testare. Identificare quando un materiale è influenzato dalla durata e dalla velocità del contatto ci può aiutare ad accomodare i parametri di test per ottenere risultati il più possibile ripetibili.

### **1.6.1 Variazione dell'area di contatto**

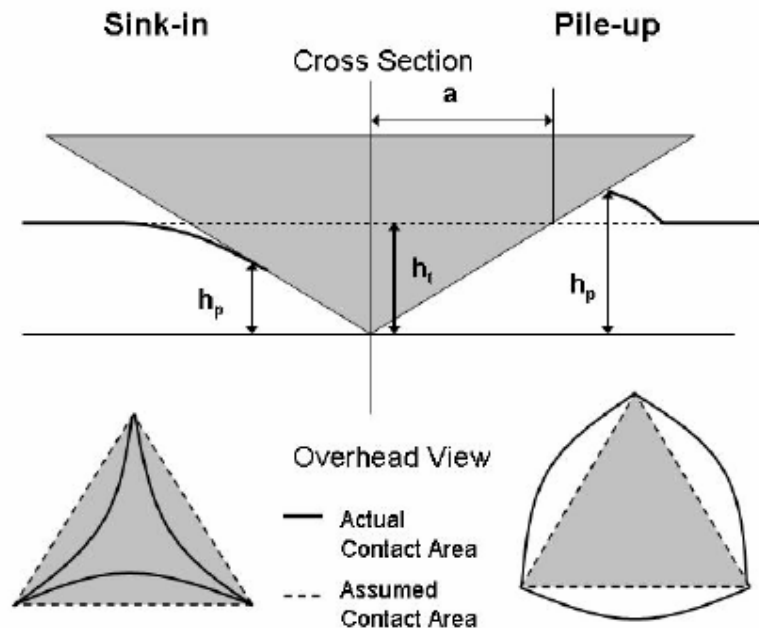
Le misure di durezza dipendono in maniera gravosa dall'esatta determinazione dell'area di contatto sia in nano che in macro scala. Con il termine "shallowing" ci si riferisce alla differenza tra il raggio di curvatura del penetratore e quella dell'impressione residua. Per materiali duri la differenza di raggio può essere grande di un fattore 3 [9], attribuibile al recupero elastico del materiale. Ecco perché si misura il diametro dell'impressione e non la sua profondità in quanto l'effetto è più piccolo, solo pochi percento. Uno dei più significativi attributi della nano-indentazione è che la misura della deformazione residua non è direttamente misurata per determinare le proprietà meccaniche del materiale. Questo metodo confida sul calcolo del contatto basandosi sul comportamento ideale del materiale. Tutto ciò che distorce l'area di contatto determina una inesattezza nel valore della proprietà in esame. In questa sezione si analizzeranno alcune delle potenziali fonti che determinano l'inesattezza sull'area di contatto.

### 1.6.2 Pile-up e Sink-in

Ad una profondità particolare di penetrazione l'area di contatto dipende non solo dalla forma della punta ma anche dalle proprietà elastiche del materiale. I materiali con elasticità limitata accomodano il volume del penetratore attraverso uno scorrimento plastico innalzando il materiale intorno all'impronta (pile-up). Questo fenomeno si verifica con più facilità per quei materiali che hanno subito, prima della prova di indentazione, un procedimento di indurimento. I materiali elastici invece accomodano il volume del penetratore attraverso più ampie deformazioni elastiche. In questi casi si verifica un avvallamento (sink-in) del materiale intorno alla punta. Questo fenomeno che si manifesta in quei materiali che precedentemente hanno subito un processo di tempra. In Figura 1.13 è mostrato schematicamente, in sezione e in vista, questi i effetti. A sinistra dell'immagine è mostrato lo sink-in con la relativa riduzione dell'area di contatto, mentre a destra è mostrato il pile-up che comporta un aumento significativo dell'area di contatto. Questa figure dimostrano come il limite di deformazione elastica cambia l'area di contatto rispetto a quella prevista dallo spostamento totale della sonda. Per la maggior parte dei materiali il metodo di Oliver e Pharr fornisce valori ragionevoli sulle proprietà meccaniche. Poiché questa tecnica di analisi si basa sull'ipotesi di contatto elastico idealizzato, in cui il materiale è supposto pressato verso il basso durante il processo, essa rappresenta una buona approssimazione per i materiali che esibiscono l'effetto dello sink-in. L'influenza del pile-up, invece, è più articolato per il calcolo delle proprietà.

Bolshakov e Pharr [36] hanno realizzato con l'ausilio del metodo agli elementi finiti, una ampia analisi sulle modalità con cui le proprietà meccaniche vengono influenzate dalla forma dalla deformazione dell'area di contatto durante la prova simulata di indentazione. Nei sistemi in cui si è manifestato il pile-up la differenza tra l'area di contatto misurata e quella teorica è stata del 60%.. Per valutare la quantità del recupero elastico di un sistema hanno utilizzato come parametro di riferimento il rapporto tra la profondità finale  $h_f$  e quella massima  $h_{max}$ . Per un materiale idealmente elastico questo rapporto sarebbe uguale a zero mentre per una risposta puramente plastica assume un valore pari a 1. Tutti i materiali con un rapporto inferiore a 0.7 risentono del sink-in indipendentemente se il materiale subisce un processo di indurimento. Materiali con un rapporto superiore a 0.7

risentono del pile-up e la sua portata corrisponde alla dimensione della zona plastica, o al carico applicato.



**Figura 1.13 - Rappresentazione schematica del pile-up e dello sink-in.** Nell'immagine in alto è rappresentata una sezione trasversale del penetratore in contatto nella condizione di massimo carico applicato. Il raggio dell'area di contatto  $a$  è una sovrastima nel caso di sink-in e una sottostima nel caso del pile-up. Questo si vede facilmente dalla vista dell'alto in cui si è indicato con la linea tratteggiata l'area di contatto teorica (cioè quella che ci si aspetterebbe senza l'effetto del pile-up e sink-in) e con la linea continua l'area reale.

I materiali che non subiscono significativo incrudimento per deformazione a freddo, ad esempio quei materiali che hanno già subito un processo di indurimento, presentano una forma emisferica della zona plastica. La zona di deformazione dipende dal rapporto tra il modulo elastico e la tensione di snervamento ( $E/\sigma_s$ ) [12]. Quando il rapporto ( $E/\sigma_s$ ) è grande la zona plastica spesso si estende oltre la zona interessata dal contatto diretto con la punta. Il fenomeno del pile-up si presenta quando un'ulteriore plasticità si verifica vicino al penetratore. Quando il rapporto ( $E/\sigma_s$ ) è piccolo la deformazione è più localizzata attorno alla punta. Nei materiali che risentono dell'incrudimento per deformazione a freddo la tensione prodotta varia in funzione della deformazione. Questo spiega come per questi materiali la zona plastica si estende dentro il materiale e il raggio di deformazione è ridotto. Questa variazione di tensione significa che al bordo della zona plastica il materiale

è più molle di quello direttamente sotto la punta e che il volume supplementare di materiale che viene spostato dalla punta trova una sistemazione senza scorrimenti plastici. È erroneo pensare che i metalli teneri, come oro e rame, risentono in modo significativo dell'effetto di pile-up per tutto il processo di indentazione. Molti metalli teneri subiscono prontamente un processo di indurimento e spesso in questi casi si osserva il pile-up intorno all'indentatore<sup>4</sup>. Quindi il fenomeno del pile-up non è una funzione propria dei materiali teneri ma piuttosto è fortemente correlato al processo di indurimento o tempra subito dal materiale.

### 1.6.3 L'effetto della rugosità superficiale

Le superfici reali non sono mai idealmente piane ma presentano un certo grado di imperfezione. Nella scala macroscopica la rugosità superficiale ha un scarso effetto sul test di indentazione in quanto l'indentatore è molto più grande della forma delle asperità [9]. In regime nano-metrico l'influenza della frastagliatura superficiale assume un ruolo importante. Infatti se esse sono significativamente più grandi della zona di interesse questa può essere localmente approssimata con un piano. Se invece la caratteristica superficiale è dello stesso ordine di grandezza o addirittura più piccolo essa influenza l'immagine e i dati sperimentali. Il contatto tra due corpi non è solo regolato dalle proprietà dei materiali (modulo elastico e durezza) ma anche dalla loro conformità topografica.

Tre parametri di superficie inoltre svolgono un ruolo importante nel contatto tra due campioni; questi sono la densità delle asperità di superficie, lo scarto quadratico medio della distribuzione delle altezze e il raggio medio delle asperità [39]. Nella prova di nano-indentazione la rugosità può condurre ad un errore significativo nel calcolo dell'area di contatto.

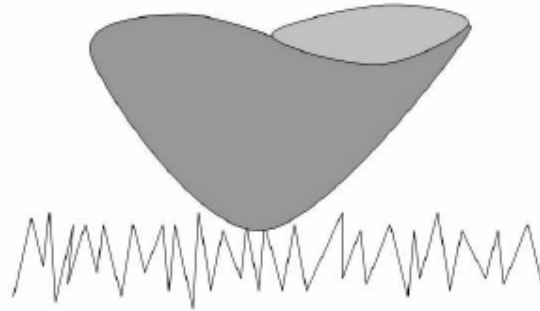
La tecnica di analisi della profondità sensibile di indentazione (DSI) è basata sul modello elastico di Sneddon che suppone un contatto a singolo punto [40]. Una superficie lavorata ha una rugosità significativa su scala nano-metrica.

---

<sup>4</sup> I metalli teneri come FCC sono comunemente usati come pellicole per analizzare l'effetto del substrato durante l'indentazione [37, 38].

In Figura 1.14 è mostrato come la rugosità individua numerosi punti di contatto con la superficie del penetratore.

Il contatto non uniforme aumenta la tensione localizzata sui punti di contatto deformando il materiale con carichi relativamente bassi. Questo determina uno spostamento più grande e quindi un valore della durezza calcolata più basso rispetto al caso di superficie liscia



**Figura 1.14 - Schema del contatto non uniforme fra una punta di un penetratore e una superficie ruvida**

Bobij e Biswas con l'analisi agli elementi finiti hanno studiato il ruolo della rugosità superficiale sugli esperimenti di nano-indentazione [41, 42]. Il risultato della ricerca ha dimostrato che la rugosità aumenta significativamente l'errore commesso sul valore della durezza, in particolare modo alle piccole profondità. Il limite dell'errore ed i valori misurati dipendono dal metodo di analisi adottato per determinare la durezza del materiale. Loro hanno utilizzato due metodi di analisi: il primo riguarda la determinazione dell'immagine e l'altro la profondità sensibile di indentazione (DSI). La tecnica di formazione dell'immagine valuta l'altezza media delle frastagliature di una porzione grande di superficie fornendo un piano di riferimento per la deformazione. Il metodo della profondità sensibile misura la profondità di penetrazione attraverso le asperità di primo contatto. Il metodo della profondità sensibile ha fornito bassi valori di durezza aumentando l'errore. All'aumentare della profondità di indentazione la variazione dello stato di tensione induce il materiale a diventare più molle. Questo è spesso visibile negli esperimenti di indentazione in cui il materiale risulta essere più duro alle piccole profondità il che è attribuibile alla dimensione della tacca.



Uno dei metodi più comuni per quantificare la topografia di una superficie è la radice quadrata media della rugosità  $R_q$ . Questo è un mezzo potente per la sua semplicità e importanza statistica.

La rugosità è definita come:

$$R_q = \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2} \quad 1.37$$

dove  $n$  è il numero di punti di riferimento,  $y_i$  è i-esima altezza relativa,  $\bar{y}$  è l'altezza media della superficie.  $R_q$  descrive la distribuzione di altezza rispetto al valore medio. L'altezza media della superficie è definita come:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad 1.38$$

La limitazione più evidente di questo metodo è la mancanza di informazione sulla larghezza o sull'intervallo tra le asperità. Il microscopio a scansione di sonda è un attrezzo molto potente, in parte dovuto alla natura digitale dei dati che permette una vasta analisi statistica della superficie. La quantificazione della superficie può essere realizzata attraverso l'analisi della distribuzione delle altezze e mediante l'identificazione delle caratteristiche periodiche delle lunghezze d'onda. Tutti i metodi matematici per il calcolo della durezza sono influenzati dalla risoluzione con cui si cattura l'immagine della topografia superficiale [43]. Il raggio della punta, ad esempio, è spesso visto come filtro per le componenti ad alta frequenza della topografia superficiale; c'è generalmente un artefatto planare dovuto al fatto che punta e superficie non sono quasi mai perfettamente perpendicolari; ci sono inoltre problemi relativi alla strumentazione come la non linearità nel movimento del dispositivo di scansione piezoelettrico.

La descrizione della rugosità necessita, quindi, di una descrizione della scala di lunghezza, del grado di risoluzione dell'immagine in funzione della più grande dimensione caratteristica, e di un procedimento di elaborazione dell'immagine in modo da avere un'immagine completa di quel valore medio.

### 1.6.4 L'adesione

Tutte le tecniche di analisi a questa scala suppongono che non ci sia una significativa adesione fra la punta della sonda e la superficie del campione. In accordo con queste teorie non appena il carico va a zero non abbiamo più contatto. Questa situazione non è sempre verificata perché dipende dal tipo di materiale e dalla sua finitura superficiale. Sperimentalmente si è visto che alcune coppie di punta campione mostrano una considerevole adesione. In questi casi la punta e il campione rimangono in contatto dopo che il carico è stato portato a zero e addirittura si deve fornire una significativa forza negativa per riportare la punta nella posizione iniziale. In Figura 1.15 è rappresentato l'andamento forza-spostamento per una prova di indentazione su una superficie in oro con una punta in tungsteno [30]. Il carico raggiunge un valore negativo oltre i  $23\mu N$  prima che la punta si separi dalla superficie del campione.

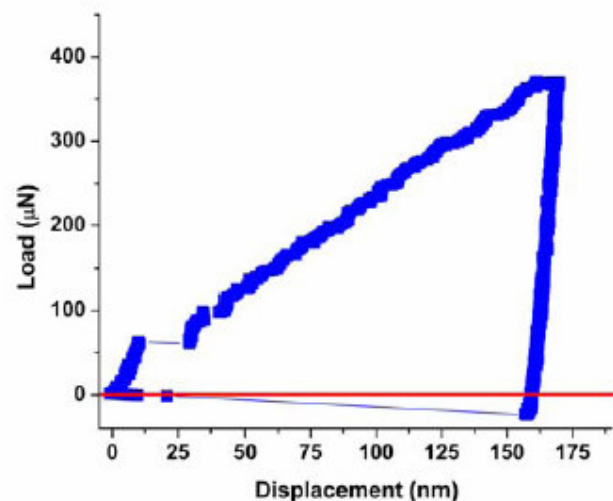


Figura 1. 15 - Curva forza-spostamento in cui è evidenziata la forza negativa necessaria per separare la punta dal campione.

Molti ricercatori hanno studiato l'influenza della forza di superficie sul comportamento della deformazione [7, 44, 45]. Johnson, Kendal e Robert [46] hanno descritto la forza di adesione come bilancio fra la perdita di energia di superficie ( $U_s$ ) e l'aumento dell'energia elastica immagazzinata ( $U_e$ ).

La perdita di energia di superficie può essere espressa come:

$$U_s = -2\pi \cdot a^2 \gamma \quad 1.39$$

dove  $a$  è il raggio dell'area proiettata di contatto e  $\gamma$  è l'energia per unità di area di contatto per entrambe le superfici. Il bilancio energetico per unità di area di contatto si esprime come:

$$\frac{dU_e}{da} = \frac{dU_s}{da} = -4\gamma \cdot a\pi \quad 1.40$$

Combinando insieme le Equazioni 1.8 e 1.9 si riscrive la distribuzione hertziana della pressione in funzione della distanza radiale  $r$  dall'asse di simmetria:

$$P(r) = -\frac{3}{2} \frac{P}{\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad r \leq a \quad 1.41$$

dove con il segno meno si indica la fase di compressione. La pressione dovuta all'adesione si esprime come:

$$P_A(r) = \frac{P}{2\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \quad 1.42$$

Derivando la distribuzione della forza di adesione e esprimendo in forma di equazione la perdita di energia di superficie per unità di area di contatto, la forza dovuta all'adesione può essere espressa in termini delle proprietà meccaniche del materiale e del raggio reale di contatto:

$$P_A = \sqrt{8\pi \cdot a^3 \gamma E^*} \quad 1.43$$

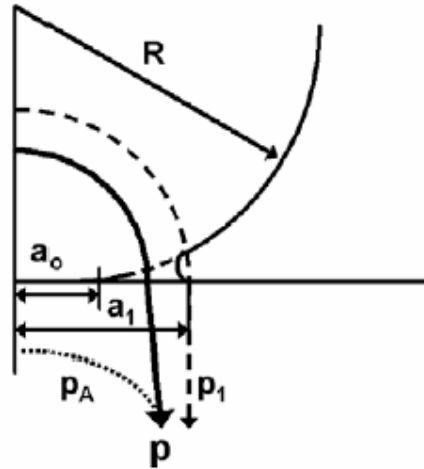
La forza di adesione aumenta l'area di contatto rispetto a quella predetta dall'equazione di Hertz. Il carico apparente  $P_1$  è una combinazione del carico applicato e della forza di adesione ( $P_1 = P + P_A$ ) come è schematicamente indicato in Figura 1.16.

Il carico applicato si può riscrivere (Equazione 1.1) come:

$$P = P_1 - P_A = \frac{4}{3} \frac{E^* a^3}{R} - \sqrt{8\pi a^3 \gamma E^*} \quad 1.44$$

Questa equazione indica che il raggio reale è più grande di quello previsto dall'equazione di Hertz. Il raggio reale di contatto può essere espresso come segue:

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{R}{E^*} \left[ P + 3\pi R \gamma + \sqrt{6\pi R \gamma P + (3\pi R \gamma)^2} \right] \quad 1.45$$



**Figura 1.16 - Schema del contatto fra due solidi elastici con carico esterno applicato  $P$ . Il modello hertziano del contatto predice un raggio di contatto  $a_0$ , con una distribuzione di pressione  $p$ . L'effetto dell'adesione fra i due corpi a contatto nel modello JKR porta ad un aumento del raggio di contatto  $a_1$ , la distribuzione di pressione apparente  $p_1$  è data dalla combinazione della pressione di contatto  $p$  e di quella di adesione  $p_A$ .**

Se facciamo tendere a zero l'energia per unità di area di contatto si ottiene l'equazione di Hertz. Una cosa interessante è che anche quando il carico tende a zero il raggio di contatto è ancora uguale a:

$$a_0^3 = \frac{3}{4} \frac{6\pi R^2 \gamma}{E^*} \quad 1.46$$

con una forza di adesione  $P_0$  che agisce su due sfere uguali

$$P_0 = 6\pi R\gamma \quad 1.47$$

dove  $P_0$  non è la forza di pull-off o il carico critico richiesto per separare due superfici. La forza di pull-off è data dalla seguente espressione

$$P_C = -\frac{3}{2}\pi R\gamma \quad 1.48$$

La forza di pull-off è indipendente dal modulo elastico e dipende solamente dai raggi di curvatura relativi alle sue superfici contatto e dall'energia superficiale. Il rapporto tra la reale pressione di contatto e quella dovuta all'adesione è proporzionale alla tensione di indentazione. Questa relazione permette di determinare rapidamente l'effetto della forza di adesione considerando le dimensioni del contatto e il modulo ridotto.

$$\frac{P_l}{P_A} = \frac{1}{3} \frac{a}{R} \frac{\sqrt{E^* a}}{\sqrt{\pi\gamma}} \quad 1.49$$

Un sistema materiale con un modulo ridotto relativamente basso conduce ad un aumento dell'effetto della forza di adesione. Questa situazione porta un incremento delle dimensioni del contatto, dovuto allo stato di tensione dell'indentazione stessa, quindi il modulo ridotto indica il grado di adesione. Per materiali duri l'adesione dipende solo dal modulo elastico del materiale e dalla forma dell'indentazione.

## 1.7 Proprietà meccaniche dipendenti dal tempo

---

### 1.7.1 Scorrimento viscoso o Creep

La nano indentazione presuppone un comportamento elasto-plastico del materiale e non considera il comportamento dipendente dal tempo. Alcuni materiali presentano caratteristiche visco-elastiche che possono influenzare i dati della curva forza-spostamento. I materiali esposti ad alte temperature presentano deformazioni crescenti nel tempo anche se la tensione rimane costante. Questo fenomeno è detto scorrimento viscoso o creep e si osserva spesso nella prova di nano indentazione come una deformazione continua a carico massimo costante in cui l'effetto della temperatura assume un ruolo importante.

I meccanismi del creep sono diversi a seconda della struttura cristallina del materiale, delle condizioni di tensione e di temperatura. Grossolanamente si possono considerare tutti causati dal moto degli atomi che provocano un riassetto del reticolo cristallino. Nei solidi cristallini si hanno due meccanismi diversi: il flusso di diffusione e il creep da dislocazioni. Il primo si presenta ad alte temperature e a tensioni relativamente basse ed è legato al moto dei vuoti interstiziali; il secondo effetto si presenta per alti valori delle tensioni ed è legato al moto delle dislocazioni.

I vuoti giocano un ruolo importante in questo meccanismo perché la loro concentrazione dipende in maniera esponenziale dalla temperatura e quindi non sorprende se un aumento della temperatura influenza in modo drammatico il comportamento di creep. Alcuni ricercatori hanno dimostrato che, utilizzando un sistema caldo per la prova di nano-indentazione su oro [48], l'aumento della temperatura ha portato ad un aumento dell'effetto di creep nella fase di presa a carico massimo costante con la conseguente riduzione significativa della misura della durezza. Un aspetto interessante di questi dati è che l'aumento dell'effetto di creep, causato dall'elevata temperatura, sembra influenzare drammaticamente il grado di spostamento durante la fase di carico (loading). Si osserva che mentre l'effetto di creep è individuabile durante la fase di presa a carico massimo costante non è altrettanto distinguibile durante le fasi di carico (loading) e scarico (unloading) del provino. La durezza e il modulo elastico sono le due caratteristiche

meccaniche più comunemente ricercate in una prova di nano-indentazione in cui il modulo elastico è legato proprio alla pendenza della curva di scarico. Pertanto una variazione della pendenza della curva di scarico causato dall'effetto di creep influenza significativamente il valore del modulo elastico cercato.

### 1.7.2 L'effetto "jump" o "pop-in"

Durante la prova di indentazione alcuni materiali presentano un comportamento a scatto dello spostamento (jump) o "pop-in" [49, 50]. Questo comportamento è stato dedotto dalle curve di caricamento dei materiali semiconduttori, metallici e ceramici [50, 51] e si manifesta sia in strutture mono cristalline che in quelle poli cristalline [52]. Le cause del fenomeno sono differenti a seconda del tipo di materiale: ad esempio per il nichel e l'alluminio l'effetto di pop-in è dovuto alla presenza dello strato di ossido superficiale [53, 54]. In alcuni casi sulla curva di caricamento si ha più di una escursione tanto da definirla curva di caricamento a gradino [55]. La presenza di ripetute escursioni indica che lo spostamento a scatto non è sempre sinonimo di avanzamento, ad esempio in metalli come oro e tungsteno il pop-in è associato all'inizio della plasticità. Il valore del carico con cui ha inizio la plasticità può variare drasticamente e, per questi sistemi, la durezza del materiale può dipendere dal procedimento con cui viene rimosso il carico dal provino. Generalmente, quando il valore del carico di snervamento è relativamente alto, la durata dello spostamento è più lunga, viceversa quando la tensione di snervamento è più bassa le escursioni sono più piccole e più numerose. Se nella prova di indentazione il carico assume istantaneamente il suo massimo valore allora il test mostrerà un comportamento ripetibile seguendo precisamente la curva di carico che dipenderà solo dalla forma e dalla geometria della punta.

Barh e altri ricercatori [56] hanno studiato l'effetto della temperatura e del tempo di caricamento sulla deformazione elastica ponendo particolare attenzione sull'effetto di jump. Il risultato è che il pop-in è indipendente dalla temperatura ma può dipendere dal tempo di caricamento. I mono-cristalli di Fe-3%Si, ad esempio, risentono dello

spostamento a scatto come conseguenza dell'inizio della deformazione plastica. Il carico per il quale si manifesta il pop-in è detto carico di snervamento.

Asif e Pethica [57] hanno specificato che non è possibile avere delle dislocazioni mobili prima dell'escursione. Infatti hanno dimostrato che se il carico viene applicato prima di una escursione la rigidezza rimane la stessa indicando che il materiale non si sta deformando. Mentre se il carico viene applicato dopo l'escursione la rigidezza aumenta indicando che il materiale continua a deformarsi. La variabilità del carico di snervamento osservata nei mono-cristalli come Fe-3%Si indica che l'inizio della plasticità non dipende solo dal valore del carico applicato ma esso è inoltre influenzato dal tasso di nucleazione delle dislocazioni.

### 1.7.3 Velocità di avvicinamento dell'indentatore

La capacità di un materiale di assorbire il carico applicato attraverso uno stato di tensione elastico è stato correlato non solo alle caratteristiche superficiali, quali l'ossidazione e l'orientamento dei cristalli, ma anche ai parametri che definiscono la prova di indentazione.

Mann e Pethica [58] hanno suggerito che la velocità di impatto (cioè la velocità con cui la sonda entra in contatto con la superficie del campione) potrebbe influenzare il carico limite del materiale. Le prove di indentazione sono state effettuate su *GaAs* variando la velocità di approccio. Il risultato è che la velocità di impatto influenza in maniera drastica il successivo comportamento a deformazione del materiale. Nel caso in cui la velocità di approccio è piccola si osserva un considerevole carico elastico sul campione; al contrario se la velocità di impatto è alta si osservano diversi punti di carico limite.

Un altro aspetto che dipende molto dalla velocità di impatto è la rigidezza iniziale di contatto che è correlata alla geometria del contatto tra punta e campione. Questo indica che la zona di contatto risulta più grande quando la velocità di approccio è più alta.

La ricerca non ha determinato un cambiamento graduale della rigidezza ma piuttosto ha indicato due livelli della stessa che mettono in relazione il passaggio dalla deformazione elastica all'inizio della deformazione plastica di contatto.

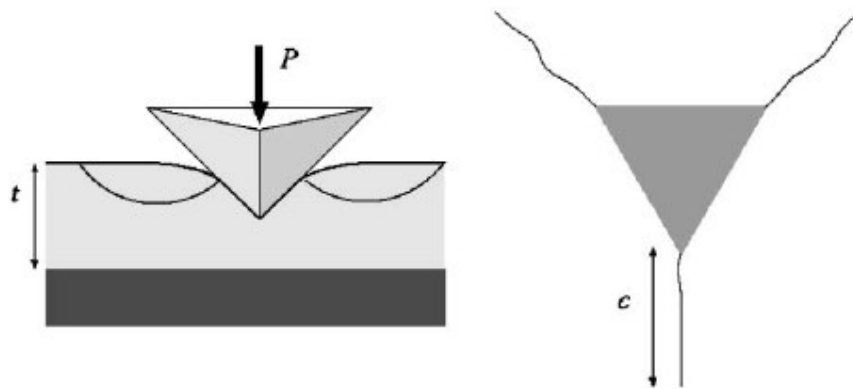


Questi risultati indicano che la risposta fisica della superficie durante l'instaurarsi del contatto può influenzare la successiva risposta meccanica al carico applicato.

## 1.8 Tenacità di frattura

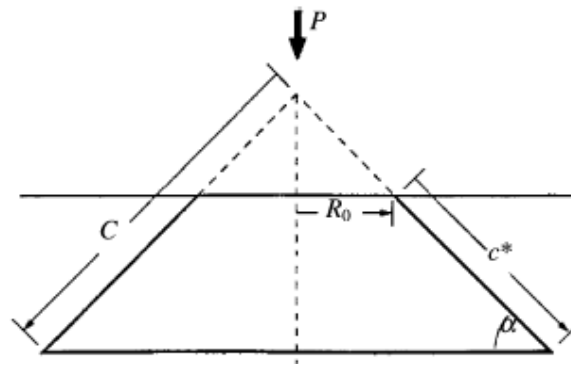
### 1.8.1 Sviluppo della frattura per indentazione

I materiali fragili soggetti ad un carico di indentazione sufficientemente grande esibiscono fratture durante l'indentazione. Si possono avere diverse forme di frattura [59]. La frattura radiale/mediana e quella laterale sono una caratteristica comune per i penetratori piramidali aguzzi. La frattura radiale/mediana emerge dal bordo del penetratore, come mostrato in Figura 1.17, e può essere osservata come traccia nella superficie indentata.



**Figura 1.17 - Immagine schematica della formazione di una frattura radiale sotto l'azione di un penetratore di Berkovich**

La frattura laterale ha inizio sotto la punta dell'indentatore al bordo della zona deformata plasticamente, e si propaga sotto e parallelamente alla superficie, e produce la scheggiatura (chipping) del materiale [59]. Durante una indentazione con punta sferica si osserva la formazione del cono di frattura, Figura 1.18.



**Figura 1. 18 - Schematica rappresentazione di una sezione trasversale di un cono di frattura Hertziano con i parametri geometrici critici**

Questo si sviluppa nel materiale con un determinato angolo al vertice e può essere individuata sulla superficie indentata come crepa a sezione circolare.

L'indentazione e la successiva propagazione della frattura dipende dalle proprietà elastiche e plastiche del materiale indentato (cioè dalla dimensione della zona plastica), dalla resistenza alla frattura  $K_{I,c}$  del materiale e dalle tensioni residue  $\sigma_r$  presenti nella superficie indentata. Quindi la caratterizzazione di una frattura può essere utilizzate come mezzo per determinare la resistenza alla frattura e la tensione residua.

Lawn e Evans [60] hanno analizzato la formazione di una frattura mediana per un materiale monolitico (senza rivestimento) soggetto all'azione di un indentatore Vickers in campo elasto-plastico. Sulla base del modello di espansione della cavità essi hanno ricavato la seguente equazione del carico critico per una frattura da indentazione [60]

$$P^* = 21.7 \cdot 10^3 \frac{K_{I,c}^4}{H^3} \quad 1.50$$

In cui la costante  $21.7 \cdot 10^3$  è stato determinato teoricamente considerando un indentatore con geometria Vickers [60]. Poiché la proiezione dell'area di contatto di un indentatore di Vickers e di Berkovich è uguale ad  $h_c$  (Figura 1.9 – Equazione 1.30), questa relazione può essere usata per entrambi gli indentatori. Attraverso la misura del carico critico, per una frattura radiale di indentazione, nota la durezza del materiale, la resistenza alla frattura è determinata attraverso l'Equazione 1.50.

A causa della natura statistica della distribuzione dei difetti e degli eventi di frattura, l'uso dell'Equazione 1.50 richiede di eseguire un certo numero di misure per il carico in un intervallo di valori.

Il carico critico è allora definito in termini statistici [61]. Nei nostri esperimenti il carico critico viene individuato come conseguenza della variazione di pendenza della curva carico-spostamento.

Un altro metodo, molto comune, per valutare la resistenza alla frattura e la tensione residue è quello di considerare la lunghezza delle crepe radiali dovute all'indentatore di Berkovich o Vickers.

Diverse espressioni sono state suggerite per legare la durezza della frattura al carico, alla lunghezza della crepa e alle proprietà del materiale. [62, 64]. La relazione più comunemente usata per la formazione della frattura radiale è [65]

$$K_{I,c} = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} + Z\sigma_r c^{1/2} \quad 1.51$$

dove  $c$  è la lunghezza della frattura e  $Z$  è il fattore di forma della frattura. Il parametro  $\chi_r$ , che è riferito alla dimensione della zona plastica, è dato per indentatore di Berkovich e Vickers dalla seguente relazione [66]:

$$\chi_r = \chi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad 1.52$$

con  $\chi = 0.016$  per entrambi i tipi di indentatori (Berkovich e Vickers). I risultati sono accettabili solo quando le crepe radiali risultano significativamente più grandi della dimensione laterale della zona deformata plasticamente. Inoltre, se la dimensione della crepa è confrontabile con la scala della microstruttura del materiale indentato (cioè la dimensione del grano), il metodo non è applicabile per l'interazione fra la crepa e la microstruttura.

Il parametro  $Z$ , nell'Equazione 1.51, dipende dalla forma della crepa radiale. Una appropriata espressione per  $Z$  è approssimativamente data dalla [65]

$$Z = 1.12\sqrt{\pi} \frac{d/c}{(3\pi/8) + (\pi/8)(d/c)^2} \quad 1.53$$

È solitamente impossibile determinare sperimentalmente la profondità ( $d$ ) della crepa radiale, anche se può essere fatto dopo rompendo il campione.

In genere si assume che la forma della crepa sia semicircolare, cioè la profondità della crepa  $d$  è uguale alla lunghezza  $c$ . In questo caso  $Z$  prende il valore di 1.26. Nel caso di materiali rivestiti il termine  $d$  viene valutato in un'altro modo.

Ritornando all'Equazione 1.51, è chiaro che sia la resistenza alla frattura che la tensione residua possono essere determinati effettuando l'indentazione con corichi diversi e tracciando un grafico della  $\chi_r P / c^{3/2}$  in funzione di  $Z c^{1/2}$ .

Una relazione simile all'Equazione 1.51 considera la crepa conica (Figura 1.18) dove la lunghezza della frattura viene sostituita da una profondità immaginaria del cono pari a  $(c^* + R_0 / \cos \alpha)$  [67], dove  $c^*$  è la profondità del cono di frattura,  $R_0$  è raggio della superficie del cono e  $\alpha$  è l'angolo al vertice del cono (Figura 1.18). Il parametro  $\chi_c$ , che ha sostituito il parametro  $\chi_r$ , non è stato calibrato per fratture coniche e rappresenta una generica derivazione del parametro di forma  $Z$  della crepa e non è applicabile a forme più complicate delle fratture.

In fine, dal bilancio dell'energia, concetto proposto da Griffith [68], sappiamo che la misura della resistenza alla frattura può essere trasformata in energia della frattura  $\Gamma$ , così definita:

$$\Gamma = \frac{K_{I,c}^2}{E} \quad 1.54$$

### 1.8.2 Tenacità di frattura dei films di rivestimento

Un metodo per determinare la tenacità di frattura,  $K_{I,c}$ , e la tensione residua,  $\sigma_r$ , del coating (rivestimento) è stato descritto nel paragrafo 1.8.1 basato sull'assunzione di crepa radiale. Questo metodo è stato sviluppato per materiali senza rivestimento (monolitici), e un'appropriata estensione al ricoprimento del substrato non è disponibile.

Il metodo può essere strettamente applicato solo al ricoprimento (coating) se l'intensità delle tensioni non è influenzato dal substrato. i.e. se la crepa radiale è limitata alla

superficie del rivestimento. Il modello può anche essere usato per fratture ampie se si assume, come prima approssimazione, che la principale influenza del substrato è quella di cambiare la forma della crepa radiale. In questo caso, possiamo supporre che le crepe radiali non siano più semicircolari, e che il parametro  $Z$ , dato dall'Equazione 1.51, non sia pari a 1.26. Se questo è una strada per determinare il rapporto tra la profondità della crepa e la sua lunghezza,  $d/c$ , per un particolare ricoprimento, allora un opportuno parametro  $Z$  può essere determinato attraverso l'Equazione 1.53, e in questo modo è possibile applicare il modello precedentemente descritto. Sottolineiamo che questa procedura è soltanto approssimativa ma è la migliore che attualmente può essere praticata.

D'altra parte, conoscere il valore corretto di  $Z$  è importante solo quando si calcolano le tensioni residue: attraverso l'Equazione 1.51 si può vedere che la resistenza alla frattura può essere determinata senza conoscere il parametro  $Z$  e la forma corretta della crepa.

L'Equazione 1.50 è stata ricavata usando come durezza il rapporto del carico diviso l'area. Se ora l'area di contatto cambia in seguito al fatto che la conformità dello spostamento è influenzato dal substrato sottostante, il valore della durezza cambia, quindi nell'Equazione 1.50 deve essere considerata la durezza efficace del materiale. In questo modo, la resistenza alla frattura può essere stimata direttamente tramite l'Equazione 1.50 purché siano noti la durezza e il carico nell'istante in cui ha inizio la frattura radiale.

Un approccio alternativo per stimare la resistenza alla frattura del rivestimento è basato sull'analisi dell'energia dissipata durante l'indentazione. In generale, la definizione di lavoro, applicata all'indentazione è

$$W = \int P dh \quad 1.55$$

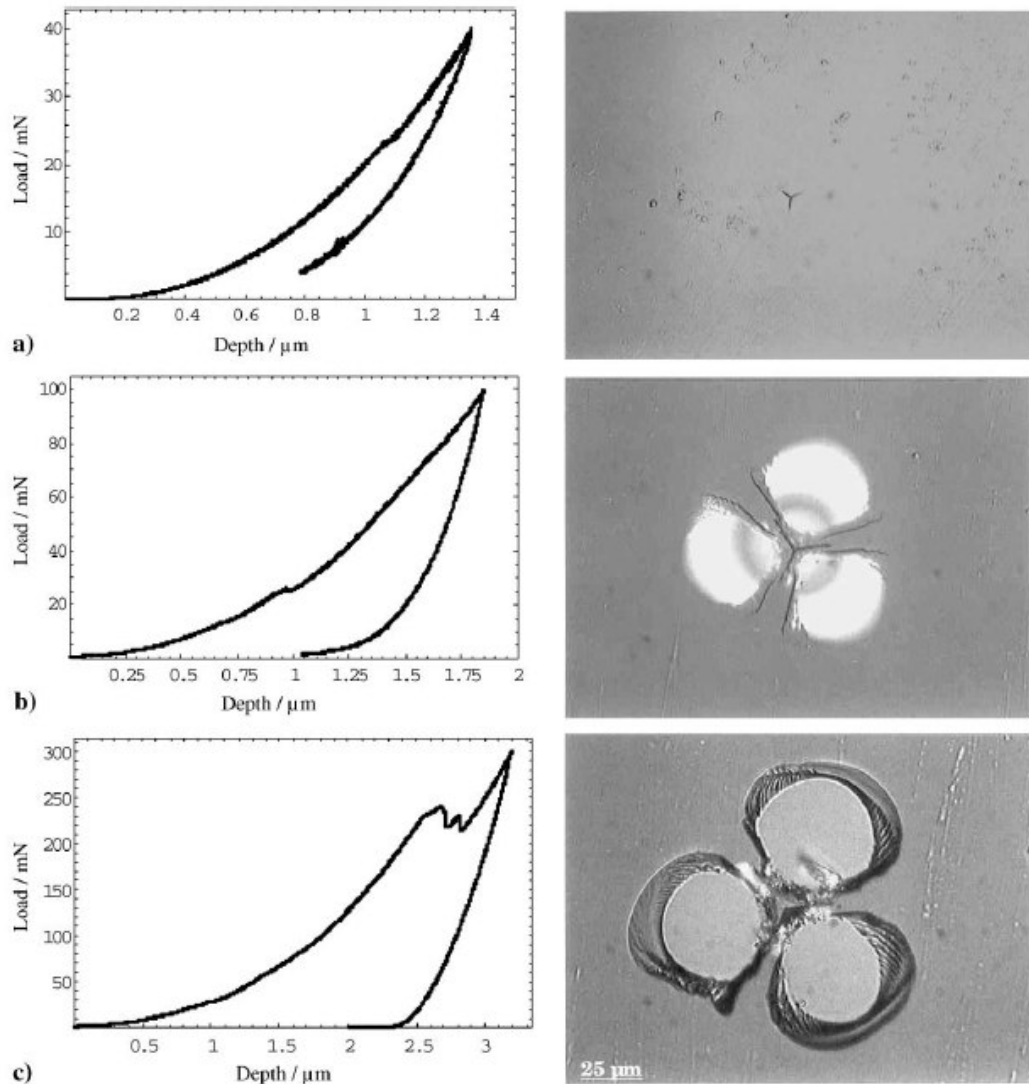
Durante l'indentazione questo lavoro è il contributo dell'energia elastica di deformazione  $U_{el}$ , dell'energia di dissipazione dovuta alla frattura  $U_{fr}$ , dell'energia di dissipazione dovuta alla deformazione plastica  $U_{pl}$  e dell'energia termica (calore)  $D$ :

$$W = U_{el} + U_{fr} + U_{pl} + D \quad 1.56$$

L'energia di deformazione elastica è l'unico contributo reversibile mentre tutti gli altri sono irreversibili. La somma delle energie dissipate durante un ciclo completo di carico e

scarico è dato da  $W_{irr} = U_{fr} + U_{pl} + D$  ed è equivalente all'area racchiusa tra la curva di carico e quella di scarico.

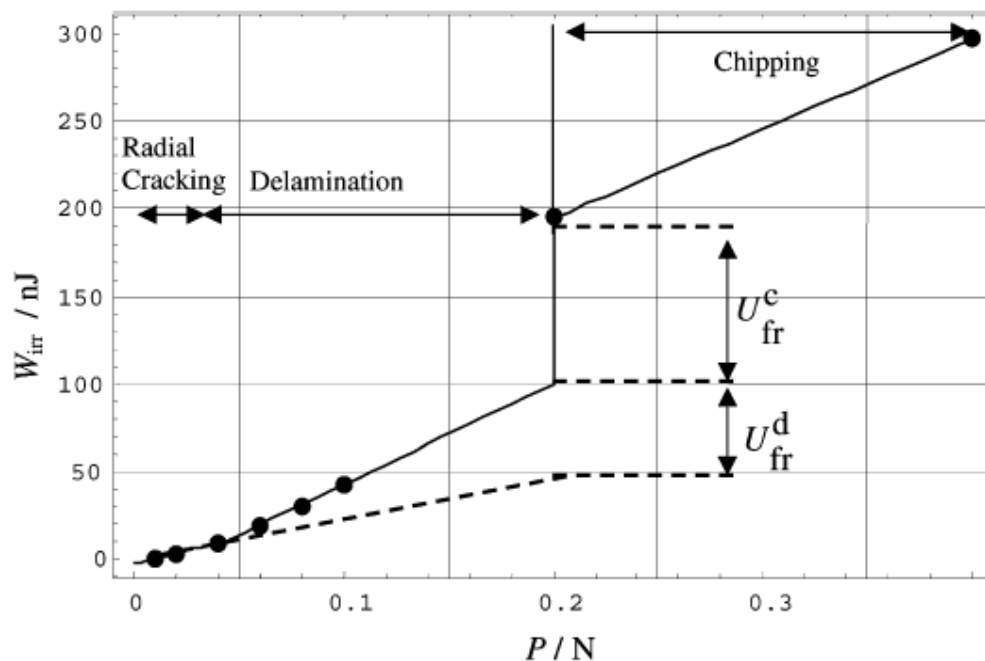
La deformazione plastica generalmente inizia prima della frattura. Infatti, per indentatori aguzzi, la frattura ha inizio al bordo della zona plastica [69]. L'energia dissipata per deformare plasticamente aumenta con le dimensioni della deformazione stessa, e quindi, dopo l'inizio la tensione di deformazione plastica aumenta con il carico.



**Figura 1.19** – Immagine ottenuta per mezzo di un microscopio ottico; la curva carico- spostamento per uno strato di coating spesso 2 μm di sol-gel con carico di 40mN (a) con formazione di frattura radiale; 100mN (b) con formazione delaminazione; 300mN (c) con sviluppo del chipping o scheggiatura del coating [70]

La Figura 1.19 mostra come le diverse forme di frattura possono presentarsi durante l'indentazione: in questa prova si ha la seguente successione di eventi: per prima si ha la frattura radiale, successivamente si verifica la delaminazione ed infine si ha il chipping. In ciascuno di questi eventi della frattura si ha dissipazione di energia. Considerando l'energia dissipata  $W_{irr}$  per le curve di indentazione alla massima profondità è possibile separare questi contributi trascurando la dispersione di calore  $D$ .

Consideriamo l'esempio in Figura 1.20 in cui è mostrata l'energia totale dissipata  $W_{irr}$  durante l'indentazione come una funzione del massimo carico di indentazione per un particolare ricoprimento di sol-gel su substrato di vetro [71].



**Figura 1.20 – Dissipazione irreversibile di energia  $W_{irr}$  in funzione del carico di indentazione applicato su uno spessore di  $4\mu\text{m}$  di ricoprimento in sol-gel; sono mostrati i cambiamenti dovuti alla nascita della frattura radiale, della delaminazione e del chipping [72]**

Quindi, ciascun punto del grafico è determinato calcolando l'area compresa tra le curve di carico e di scarico. Per un carico molto piccolo, l'energia viene dissipata sempre in deformazione plastica. La frattura radiale ha già inizio per un valore del carico approssimativamente di 15mN e funge da meccanismo supplementare di dissipazione dell'energia. La delaminazione aggiunge un altro contributo alla dissipazione totale dell'energia approssimativamente per valori del carico di 40mN. In fine si manifesta il

chipping all'incirca tra i 100 e i 200mN. Questo si vede chiaramente dalla Figura 1.20 in cui il chipping provoca un aumento rapido dell'energia dissipata. Il risultato della delaminazione e della frattura radiale è una variazione piuttosto graduale di  $W_{irr}$  dato che entrambi i tipi di frattura si sviluppano gradualmente durante l'aumento del carico. L'inizio della delaminazione cambia la pendenza della curva  $W_{irr}-P$ .

Una stima dell'energia della frattura di un coating può essere ottenuta considerando l'energia dissipata per il chipping,  $U_{fr}^c$ , in quanto questo evento è associato con lo sviluppo della crepa attraverso il rivestimento.  $U_{fr}^c$  è ottenuto determinando la differenza di  $W_{irr}$  fra prime e dopo il chipping mediante il salto osservato in Figura 1.20.

L'energia di frattura,  $\Gamma$ , è allora ottenuta dividendo  $U_{fr}^c$  per l'area della crepa creata dallo scheggiarsi del rivestimento:

$$\Gamma = \frac{U_{fr}^c}{N\pi \cdot t' C_d} \quad 1.57$$

dove  $C_d$  è il diametro della crepa di delaminazione che ha avviato il chipping e  $N$  è il numero di zone scheggiate (solitamente in numero di 3 negli esperimenti con un penetratore di Berkovich ed 1 per le prove di graffio). La quantità  $t'$  rappresenta lo spessore effettivo del ricoprimento, che tiene conto della propagazione della crepa attraverso il coating non in direzione perpendicolare al rivestimento ma inclinato di un angolo  $\delta$ . Quindi  $t'$  è uguale allo spessore del coating diviso il  $(\sin \delta)$ , dove  $\delta$  è l'angolo medio al bordo della zona scheggiata. Dall'Equazione 1.57 la resistenza alla frattura del rivestimento può essere determinata usando l'Equazione 1.54 sostituendo ad  $E$  il modulo elastico del rivestimento  $E_c$ .

L'energia dissipata nella propagazione della crepa di delaminazione può essere riferita all'energia di frattura all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato.

Quando gli esperimenti sono effettuati con un carico controllato, l'improvviso verificarsi della frattura risulta nella variazione dello spostamento per un carico relativamente costante, come illustrato in Figura 1.21a per lo scheggiarsi di un rivestimento di sol-gel su substrato in vetro. Le misure possono essere ottenute usando uno scratch tester. Un più basso e un più alto limite superiore per l'energia che si è dissipata durante questo evento



può anche essere ottenuto rispettivamente supponendo che uno dei due materiali abbiano un comportamento completamente elastico o plastico prima e dopo la frattura. Questo è equivalente ad assumere nell'Equazione 1.56 che  $U_{pl}$  o  $U_{el}$  siano nulli.

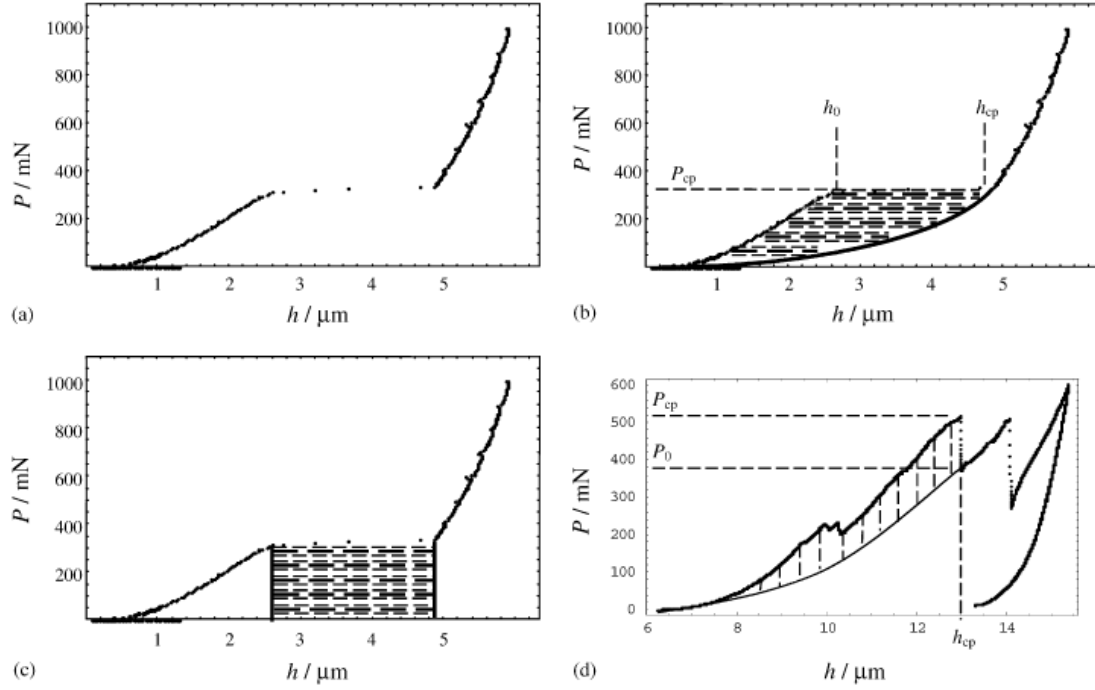


Figura 1.21 – (a) Curva del carico normale in funzione dello spostamento normale ottenuto durante lo scratch test ( $\phi = 0.46$ , spessore  $11\mu\text{m}$ ). Lo spostamento orizzontale nel grafico è un effetto della scheggiatura del ricoprimento; (b) definizione dei parametri per il sistema con carico-controllato. L'area ombreggiata corrisponde all'energia sulla base della deformazione elastica del sistema; (c) l'area ombreggiata corrisponde all'energia sulla base di deformazione plastica del sistema; (d) curva carico-spostamento sotto un carico normale di indentazione definendo i parametri per un sistema con spostamento controllato ( $\phi = 0.52$ , spessore  $7\mu\text{m}$ ). Ciascun salto del carico corrisponde un evento di chipping (scheggiatura).

Se inoltre ammettiamo, come approssimazione al primo ordine, che  $P \approx h^2$  durante il carico e lo scarico, ciò conduce ai seguenti limiti per l'energia dissipata durante la frattura:

$$\frac{2}{3} P_{cp} (h_{cp} - h_0) \leq U_{fr} \leq P_{cp} (h_{cp} - h_0) \quad 1.58$$

dove  $h_0$  e  $h_{cp}$  sono rispettivamente le profondità di indentazione prima e dopo il verificarsi della frattura. Il limite più basso deriva dall'aver assunto una deformazione completamente

elastica (Figura 1.21b) mentre il limite superiore è dettato dall'assunzione di comportamento completamente irreversibile (figura 1.21c). Quindi nel caso di scheggiatura (chipping), l'Equazione 1.58 può essere usata per definire i limiti dell'energia di frattura del rivestimento.

Quando lo spostamento è controllato durante l'esperimento il verificarsi della frattura scaturisce dalla variazione del carico per uno spostamento costante. In questo caso il penetratore non compie lavoro, cioè  $W=0$  nell'Equazione 1.56. L'energia dissipata per la frattura deve allora essere fornita attraverso la diminuzione dell'energia di deformazione elastica  $U_{el}$ . Assumendo un comportamento completamente elastico durante la frattura, cioè  $U_{pl}=0$ , dall'Equazione 1.56 si ottiene la seguente approssimazione per il limite superiore dell'energia dissipata durante la frattura:

$$U_{fr} \leq \frac{1}{3} h_{cp} (P_{cp} - P_0) \quad 1.59$$

dove  $P_{cp}$  e  $P_0$  sono rispettivamente i valori del carico prima e dopo il verificarsi della frattura, e  $h_{cp}$  è associata la profondità. Si può di nuovo assumere che  $P \approx h^2$ . Nel caso di chipping, l'Equazione 1.59 può essere successivamente usata per ottenere il limite superiore per l'energia di frattura del coating.

Un approccio piuttosto differente fu proposto da Li e altri ricercatori [73, 74]. Questo metodo è anch'esso basato sulla determinazione dell'energia dissipata durante l'evento di chipping in condizioni di carico controllato. La loro procedura è schematicamente mostrata in Figura 1.22. Dalla curva di caricamento si traccia in senso longitudinale due linee che indicano il punto (A) di inizio della discontinuità (che può essere associato all'inizio del chipping) ed il punto di fine che corrisponde alla profondità di indentazione (C). La differenza tra la curva carico-spostamento estrapolata e quella misurata, cioè l'area ABC in Figura 1.22, è una misura dell'energia dissipata  $U$ . La resistenza alla frattura è allora calcolata usando:

$$K_{I,c} = \left[ \left( \frac{E_c}{N(1-\nu_f)^2 \cdot 2\pi C_d} \right) \left( \frac{U}{t} \right) \right]^{1/2} \quad 1.60$$

Questa equazione è utilizzata da molti autori per determinare la resistenza alla frattura dei coating [73, 74, 75].

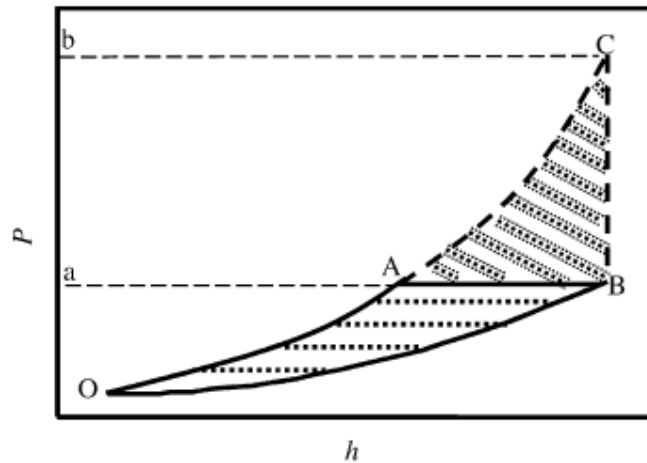


Figura 1.22 – Schematica curva carico-spostamento in cui si mostra la relazione tra l'energia stimata usando il metodo di Li e altri ricercatori [73, 74] (area ABC) e l'energia realmente dissipata, nel caso puramente elastico, durante un ciclo di carico (area OAB)

Si nota che in linea di principio  $U$  non è l'energia dissipata. Per esempio, se consideriamo la deformazione puramente elastica l'energia dissipata è data dall'area OAB che in generale non è uguale all'area ABC. Tuttavia l'Equazione 1.60 fornisce spesso risultati ragionevoli di  $K_{I,c}$ , poiché la zona ACB è direttamente collegata all'area OAB. Dall'analisi geometrica della Figura 1.22 il rapporto tra le aree è dato  $ACB/OAB = (b^2/2a^2) - 1$ . Quindi  $U$  è direttamente collegata al limite inferiore dell'Equazione 1.58 (Figura 1.21).